

4/7/5

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014374896

WPI Acc-No: 2002-195599/ **200225**

New bromofluorinated monomers, their copolymers and bromosulfonated fluorinated elastomers with very low glass transition for use in fabrication of e.g. hydrogen fuel cell membranes produced by crosslinking them

Patent Assignee: HYDRO-QUEBEC (HYDR-N); AMEDURI B M (AMED-I); ARMAND M (ARMA-I); BOUCHER M (BOUC-I); MANSERI A (MANS-I)

Inventor: AMEDURI B M; ARMAND M; BOUCHER M; MANSERI A

Number of Countries: 097 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

WO 200196268	A2	20011220	WO 2001CA878	A	20010612	200225 B
---------------------	----	----------	--------------	---	----------	----------

CA 2312194	A1	20011213	CA 2312194	A	20000613	200225
------------	----	----------	------------	---	----------	--------

AU 200168869	A	20011224	AU 200168869	A	20010612	200227
--------------	---	----------	--------------	---	----------	--------

EP 1289915	A2	20030312	EP 2001947073	A	20010612	200320
------------	----	----------	---------------	---	----------	--------

			WO 2001CA878	A	20010612	
--	--	--	--------------	---	----------	--

US 20030181615	A1	20030925	WO 2001CA878	A	20010612	200364
-----------------------	----	----------	--------------	---	----------	--------

			US 2003296833	A	20030306	
--	--	--	---------------	---	----------	--

JP 2004502786	W	20040129	WO 2001CA878	A	20010612	200413
---------------	---	----------	--------------	---	----------	--------

			JP 2002510414	A	20010612	
--	--	--	---------------	---	----------	--

Priority Applications (No Type Date): CA 2312194 A 20000613

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

WO 200196268	A2	F	72	C07C-021/02	
--------------	----	---	----	-------------	--

Designated States (National): AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT SD SE SL SZ TR TZ UG ZW

CA 2312194	A1	F		C07C-021/18	
------------	----	---	--	-------------	--

AU 200168869	A			C07C-021/02	Based on patent WO 200196268
--------------	---	--	--	-------------	------------------------------

EP 1289915	A2	F		C07C-021/02	Based on patent WO 200196268
------------	----	---	--	-------------	------------------------------

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI TR

US 20030181615	A1			C08F-004/34	
----------------	----	--	--	-------------	--

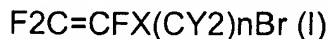
JP 2004502786	W		108	C07C-021/18	Based on patent WO 200196268
---------------	---	--	-----	-------------	------------------------------

Abstract (Basic): **WO 200196268** A2

NOVELTY - New bromofluorinated monomers, methods of preparing

copolymers of them with brominated trifluorovinyl monomers optionally containing a sulfonyl group, the copolymers produced and elastomers prepared by crosslinking them.

DETAILED DESCRIPTION - The new compounds are of Formula (I).



X=H, null;

Y=H, F;

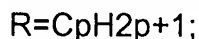
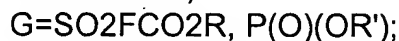
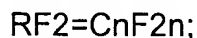
n=integer 0-10.

Preferred forms are of Formula (II), (II') and (II). $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$

(II)



Other monomers used are of Formula (III1), (III2) and (VI).



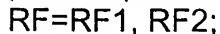
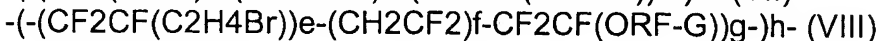
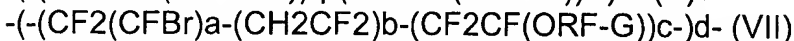
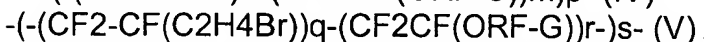
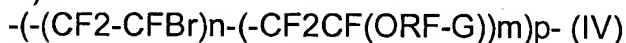
p=integer 0-5;

R'=H, 1-5C alkyl;

X, Y, Z=H, F, Cl, $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$;

X, Y, and Z are not simultaneously F.

Random copolymers produced are of Formula (IV), (V), (VII) and (VIII).



m, n, q, r=integer;

n/m, q/r=2-23;

p, s=10-300;

a, b, c=integer;

b/a=0.1-15;

b/c=1-20;

d=15-150.

When RF is RF₁, G is not present.

a fluorinated copolymer is prepared by radical copolymerization (I) with (III1) or (III2), (II') with (III1) or (III2) to give (IV), (II) with (III1) or (III2) to give (V) and a method of copolymerization comprising the reaction of (II') with (III1) and (III2) (VI) to give (VII) and (II) with (III1) or (III2) and (VI) to give (VIII). The copolymers are crosslinked to yield a bromosulfonated fluorinated elastomer. An INDEPENDENT CLAIM is included for a method of

crosslinking the sulfonyl groups of the claimed elastomers in the course of which at least some of the crosslinking bonds carry an ionic charge and which comprises contacting the polymer with a crosslinking agent to permit the reaction of two sulfonyl groups on adjacent polymer chains.

USE - The elastomers are used for the fabrication of membranes, polymer electrolytes, ionomers, parts of hydrogen or methanol fuel cells, to obtain sealing joints, torus joints, flexible hoses, pipes, pump bodies, diaphragms, piston heads for use in the aeronautical, petroleum, motor, mining and nuclear industries and for plasturgy.

ADVANTAGE - The copolymers have a very low glass transition temperature and produce elastomers having good resistance to acids, petroleum, and fuels and good handling properties. Tetrafluoroethylene is not used in their preparation.

pp; 72 DwgNo 0/0

3/7/2

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014374896

WPI Acc.No: 2002-195599/ **200225**

New bromofluorinated monomers, their copolymers and bromosulfonated fluorinated elastomers with very low glass transition for use in fabrication of e.g. hydrogen fuel cell membranes produced by crosslinking them

Patent Assignee: HYDRO-QUEBEC (HYDR-N); AMEDURI B M (AMED-I); ARMAND M (ARMA-I); BOUCHER M (BOUC-I); MANSERI A (MANS-I)

Inventor: AMEDURI B M; ARMAND M; BOUCHER M; MANSERI A

Number of Countries: 097 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

WO 200196268	A2	20011220	WO 2001CA878	A	20010612	200225 B
---------------------	----	----------	--------------	---	----------	----------

CA 2312194	A1	20011213	CA 2312194	A	20000613	200225
------------	----	----------	------------	---	----------	--------

AU 200168869	A	20011224	AU 200168869	A	20010612	200227
--------------	---	----------	--------------	---	----------	--------

EP 1289915	A2	20030312	EP 2001947073	A	20010612	200320
------------	----	----------	---------------	---	----------	--------

			WO 2001CA878	A	20010612	
--	--	--	--------------	---	----------	--

US 20030181615	A1	20030925	WO 2001CA878	A	20010612	200364
-----------------------	----	----------	--------------	---	----------	--------

			US 2003296833	A	20030306	
--	--	--	---------------	---	----------	--

JP 2004502786	W	20040129	WO 2001CA878	A	20010612	200413
---------------	---	----------	--------------	---	----------	--------

			JP 2002510414	A	20010612	
--	--	--	---------------	---	----------	--

Priority Applications (No Type Date): CA 2312194 A 20000613

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

WO 200196268	A2	F	72	C07C-021/02	
--------------	----	---	----	-------------	--

Designated States (National): AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA

CH CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN

IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ

PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR

IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT SD SE SL SZ TR TZ UG ZW

CA 2312194	A1	F		C07C-021/18	
------------	----	---	--	-------------	--

AU 200168869	A			C07C-021/02	Based on patent WO 200196268
--------------	---	--	--	-------------	------------------------------

EP 1289915	A2	F		C07C-021/02	Based on patent WO 200196268
------------	----	---	--	-------------	------------------------------

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT

LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI TR

US 20030181615	A1			C08F-004/34	
----------------	----	--	--	-------------	--

JP 2004502786	W	108		C07C-021/18	Based on patent WO 200196268
---------------	---	-----	--	-------------	------------------------------

Abstract (Basic): **WO 200196268** A2

NOVELTY - New bromofluorinated monomers, methods of preparing

copolymers of them with brominated trifluorovinyl monomers optionally containing a sulfonyl group, the copolymers produced and elastomers prepared by crosslinking them.

DETAILED DESCRIPTION - The new compounds are of Formula (I).
 $F_2C=CFX(CY_2)_nBr$ (I)

X=H, null;

Y=H, F;

n=integer 0-10.

Preferred forms are of Formula (II), (II') and (II). $F_2C=CF(CH_2)_nBr$

(II)

$F_2C=CFBr$ (II')

$F_2C-CF(CH_2)_2Br$ (II)

Other monomers used are of Formula (III1), (III2) and (VI).

$F_2C=CFORF_1$ (III1)

$F_2C=CFORF_2-G$ (III2)

$FCX=CYZ$ (VI)

$RF_1=C_nF_{2n+1}$;

$RF_2=C_nF_{2n}$;

G= SO_2FCO_2R , $P(O)(OR')$;

R= C_pH_{2p+1} ;

p=integer 0-5;

R'=H, 1-5C alkyl;

X, Y, Z=H, F, Cl, C_nF_{2n+1} ;

X, Y, and Z are not simultaneously F.

Random copolymers produced are of Formula (IV), (V), (VII) and (VIII).

$-(-(CF_2-CFBr)_n-(CF_2CF(ORF-G))_m)_p-$ (IV)

$-(-(CF_2-CF(C_2H_4Br))_q-(CF_2CF(ORF-G))_r)_s-$ (V)

$-(-(CF_2(CFBr)_a-(CH_2CF_2)_b-(CF_2CF(ORF-G))_c)_d-$ (VII)

$-(-(CF_2CF(C_2H_4Br))_e-(CH_2CF_2)_f-CF_2CF(ORF-G))_g)_h-$ (VIII)

RF=RF₁, RF₂;

m, n, q, r=integer;

n/m, q/r=2-23;

p, s=10-300;

a, b, c=integer;

b/a=0.1-15;

b/c=1-20;

d=15-150.

When RF is RF₁, G is not present.

a fluorinated copolymer is prepared by radical copolymerization (I) with (III1) or (III2), (II') with (III1) or (III2) to give (IV), (II) with (III1) or (III2) to give (V) and a method of copolymerization comprising the reaction of (II') with (III1) and (III2) (VI) to give (VII) and (II) with (III1) or (III2) and (VI) to give (VIII). The copolymers are crosslinked to yield a bromosulfonated fluorinated elastomer. An INDEPENDENT CLAIM is included for a method of

crosslinking the sulfonyl groups of the claimed elastomers in the course of which at least some of the crosslinking bonds carry an ionic charge and which comprises contacting the polymer with a crosslinking agent to permit the reaction of two sulfonyl groups on adjacent polymer chains.

USE - The elastomers are used for the fabrication of membranes, polymer electrolytes, ionomers, parts of hydrogen or methanol fuel cells, to obtain sealing joints, torus joints, flexible hoses, pipes, pump bodies, diaphragms, piston heads for use in the aeronautical, petroleum, motor, mining and nuclear industries and for plasturgy.

ADVANTAGE - The copolymers have a very low glass transition temperature and produce elastomers having good resistance to acids, petroleum, and fuels and good handling properties. Tetrafluoroethylene is not used in their preparation.

pp; 72 DwgNo 0/0

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
20 décembre 2001 (20.12.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/96268 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C07C 21/02, C08F 214/22,
214/18, C08J 5/22, 3/24, C09K 3/10

(74) Mandataires : SWABEY OGILVY RENAULT etc.;
Suite 1600, 1981 McGill College Avenue, Montreal,
Québec H3A 2Y3 (CA).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/CA01/00878

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Date de dépôt international : 12 juin 2001 (12.06.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
2,312,194 13 juin 2000 (13.06.2000) CA

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : HY-
DRO-QUÉBEC [CA/CA]; 75 Boulevard René-Lévesque
Ouest, Montréal, Québec H2Z 1A4 (CA).

(72) Inventeurs; et

Publiée :

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : AMÉ-
DURI, Bruno, Michel [FR/FR]; 28 rue Treille Muscate,
F-34090 Montpellier (FR). ARMAND, Michel [CA/CA];
2965 rue Fendall, Montréal, Québec H3T 1N2 (CA).
BOUCHER, Mario [CA/CA]; 200 Boulevard des
Écureuils, St-Étienne-des-Grès, Québec G0X 2P0 (CA).
MANSERI, Abdellatif [FR/FR]; 76 rue Charles Bona-
parte, F-34080 Montpellier (FR).

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: BROMOSULPHONATED FLUORINATED CROSSLINKABLE ELASTOMERS BASED ON VINYLIDENE FLUORIDE HAVING VERY LOW TG AND METHOD FOR PREPARING SAME

WO 01/96268 A2 (54) Titre : ÉLASTOMÈRES RÉTICULABLES FLUORÉS BROMOSULFONÉS À BASE DE FLUORURE DE VINYLIDÈNE PRÉSENTANT UNE FAIBLE T_g ET PROCÉDÉS POUR LEURS PRÉPARATIONS

(57) Abstract: The invention concerns compounds of formula (I) F₂C=CFX(CY₂)_nBr wherein: X represents an oxygen atom or no atom at all; Y represents a hydrogen or fluorine atom; and n is a natural integer ranging between 0 and 10 inclusive; and their use in the synthesis of fluorinated copolymers then in the synthesis of homosulphonated fluorinated elastomers, having a low glass transition temperature.

(57) Abrégé : Composés répondant à la formule (I) F₂C=CFX(CY₂)_nBr (I) dans laquelle : X représente un atome d'oxygène ou aucun atome; Y représente un atome d'hydrogène ou de fluor; et n est un nombre entier naturel variant de 0 à 10 inclus, et leur utilisation dans la synthèse de copolymères fluorés puis dans la synthèse d'élastomères fluorés homosulfonés, présentant une faible température de transition vitreuse.

ÉLASTOMÈRES RÉTICULABLES FLUORÉS
BROMOSULFONÉS À BASE DE FLUORURE DE VINYLIDÈNE
PRÉSENTANT UNE FAIBLE T_g ET PROCÉDÉS POUR LEURS
PRÉPARATIONS

5

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne des élastomères réticulables
10 fluorés bromosulfonés à base de fluorure de vinylidène possédant la
particularité de présenter de faibles températures de transition vitreuse
(T_g). La présente invention concerne également des procédés
originaux permettant notamment la synthèse d'élastomères réticulables
présentant de faibles températures de transition vitreuse (T_g) à partir de
15 copolymères ainsi que l'utilisation de tels élastomères dans la
fabrication de pièces stables destinées notamment aux industries
aéronautiques, pétrolières, automobiles, minières et nucléaires, ainsi
que dans la plasturgie.

20 À titre d'exemple, de tels élastomères sont utiles dans la
fabrication de pièces stables telles que les membranes, électrolytes
polymères, ionomères, composantes de piles à combustible alimentées
par exemple à l'hydrogène ou au méthanol, joints d'étanchéité, joints
toriques, durites, tuyaux, corps de pompe, diaphragmes, et têtes de
25 piston.

À cause de leur inertie chimique, les membranes échangeuses
d'ions partiellement ou totalement fluorées sont habituellement
retenues dans des procédés chlore-soude ou des piles à combustible

consommant de l'hydrogène ou du méthanol. De telles membranes sont disponibles commercialement sous des appellations telles que Nafion[®], Flemion[®], Dow[®]. D'autres membranes similaires sont proposées par Ballard Inc. dans la demande WO 97/25369, qui décrit
5 des copolymères, entre autres, de tétrafluoroéthylène et de perfluorovinyléthers.

Le terme copolymère tel qu'il est utilisé dans le cadre de la présente invention est relatif à des composés formés de
10 macromolécules renfermant des motifs monomères différents au nombre de 2, 3, 4, 5, 6 ou plus. De tels composés à hautes masses molaires sont obtenus lorsque un ou plusieurs monomères polymérisent ensemble. À titre d'exemples de copolymères ainsi obtenus à partir de 3, 4, 5 ou 6 motifs monomères différents, des terpolymères, des
15 tétrapolymères, des pentapolymères et des hexapolymères, obtenus respectivement par les réactions de terpolymérisation, de tétrapolymérisation, de pentapolymérisation et d'hexapolymérisation.

ART ANTÉRIEUR

20

Les élastomères fluorés connus présentent une combinaison unique de propriétés (résistance thermique, à l'oxydation, aux rayons ultraviolets (UV), au vieillissement, aux agents chimiques corrosifs, aux carburants et à l'absorption d'eau; de faibles tensions de
25 surface, constantes diélectriques et indices de réfraction). La combinaison de ces propriétés leur a permis de trouver des applications « high tech » dans de nombreux domaines : comme joints d'étanchéité (industrie spatiale, aéronautique), comme semi-conducteurs (microélectronique), comme durites, tuyaux, corps de pompes, têtes de

piston, et diaphragmes (industries chimiques, automobiles et pétrolières).

Les élastomères fluorés (Progr. Polym. Sci. 26 (2001) 105-187),
5 et en particulier les copolymères à base de fluorure de vinylidène (ou
1,1-difluoroéthylène, VDF) sont des polymères de choix pour des
applications telles que les revêtements et peintures ou plus récemment
pour les membranes ou les composantes de piles à combustible
alimentées par exemple à l'hydrogène ou au méthanol. Ces polymères
10 sont résistants à des conditions agressives, réductrices ou oxydantes
ainsi qu'aux hydrocarbures, solvants, lubrifiants (Prog. Polym. Sc. 14
(1989) 251 et 26 (2001) 105).

Or, pour améliorer leurs propriétés d'inertie chimique et leurs
15 propriétés mécaniques, il est apparu nécessaire de réticuler ces
élastomères. Les élastomères à base de VDF peuvent être réticulés par
diverses voies (chimiques en présence de polyamines, polyalcools et
peroxydes organiques ou radiations ionisantes ou par bombardement
électronique), décrites dans les revues Progr. Polym. Sci. 26 (2001)
20 105, Rubber Chem. Technol. 55 (1982) 1004, dans l'ouvrage "Modern
Fluoropolymers", chapitre 32, pp. 597 ou dans l'article Angew.
Makromol. Chem. 76/77 (1979) 39. Il arrive, cependant, que les
produits réticulés par les polyamines ou les polyalcools ne présentent
pas les caractéristiques optimales pour les applications considérées
25 [élastomères comme joints d'étanchéité ou durites, diaphragmes, corps
de pompes à usage dans l'industrie automobile (Casaburo, Caoutchoucs
et Plastiques, 753 (1996) 69)]. La réticulation par les peroxydes a
donné, à partir d'élastomères fluoroiodés ou fluorobromés, des résultats
plus encourageants.

Il est à noter que, les élastomères fluorobromés décrits dans la littérature sont peu nombreux. Tout d'abord, parmi les copolymères constitués d'oléfines fluorées et d'alcènes bromés, on recense les couples TFE / BrTFE (USP 4,035,565 ; 4,035,586 et 4,214,060 et l'article J. Polym. Sc. Polym. Physics Ed., 23 (1985) 1099) et VDF / BrTFE (Polym. Bull. 11 (1984) 35). Les terpolymères sont plus nombreux, essentiellement composés de VDF et d'hexafluoropropène (HFP) conférant aux terpolymères un caractère élastomère et une meilleure thermostabilité. Les monomères bromés sont le bromotrifluoroéthylène (BrTFE) (USP 4,214,060 et 4,271,275) ; le 1,1-difluoro-2-bromoéthylène (WO 81/00573) ; le 4-bromo-3,3,4,4-tétrafluorobutène (USP 4,214,060) ainsi que des ω -bromo éthers trifluorovinylés (Eur. Pat. 0,153,848 et 0,769,521 et cités dans les articles Kautsch. Gummi Kunst. 44 (1991) 833 ou Rubber Chem. Technol. 55 (1982) 1004). L'utilisation d'oléfines fluorées autres que l'HFP a été mentionnée dans le brevet US 4,115,481. Enfin, des tétrapolymères bromofluorés à base de tétrafluoroéthylène, d'HFP et de VDF ont été décrits dans le brevet canadien CA 2,182,328 (1997) et dans l'article Rubber Chem. Technol. 55 (1982) 1004.

Or, diverses sociétés utilisent des éthers trifluorovinylés non bromés, mais fonctionnels contenant aussi d'autres ponts éthers qui favorisent une diminution de la température de transition vitreuse (T_g). Ces monomères fonctionnels ont conduit à des produits industriels.

Par exemple, la société DuPont commercialise des membranes Nafion[®] obtenues par copolymérisation du TFE avec le monomère $F_2C=CFOCF_2CF(CF_3)OC_2F_4SO_2F$ (PFSO₂F). De même, la société

Asahi Glass utilise ce monomère sulfoné pour la fabrication de membrane Flemion®. D'autres monomères de même fonctionnalité, par exemple, le $F_2C=CFOCF_2CF(CF_3)OC_3F_6SO_2F$ (pour la membrane Aciplex®, Asahi Chemical) ou le $F_2C=CFOC_2F_4SO_2F$ ou encore de
5 fonctionnalité carboxylate tel que le monomère $F_2C=CFO[CF_2CF(CF_3)O]_xC_2F_4CO_2CH_3$ (pour les membranes Nafion® ou Aciplex® lorsque x vaut 1, et pour les membranes Flemion® si x vaut 0) sont aussi utilisées.

10 De plus, d'une part les demandes CA 2,293,846 et CA 2,299,622 décrivent la copolymérisation aisée du $PFSO_2F$ avec le VDF et d'autre part, les demandes CA 2,293,845 et CA 2,299,621 présentent la terpolymérisation $PFSO_2F$ / VDF / HFP. Par ailleurs, l'utilisation de monomères bromés favorise la réticulation (par les peroxydes) des
15 polymères formés et améliore leur thermostabilité, leurs propriétés mécaniques et leur résistance aux agents chimiques, au pétrole, aux acides forts et à l'oxydation.

Des études récentes concernant la copolymérisation font
20 intervenir une oléfine fluorée (le TFE essentiellement) et des éthers trifluorovinyls.

On peut remarquer que la plupart des synthèses à base de monomères bromés et d'éthers trifluorovinyls font intervenir le
25 tétrafluoroéthylène (TFE) tels que les terpolymères TFE / perfluorométhyl vinyl éther / BrTFE ou bromure de perfluoroallyle (USP 3,987,126 et 4,214,060) ou des PAVE / TFE / 4-bromo-3,3,4,4-tétrafluorobutène (USP 4,973,634).

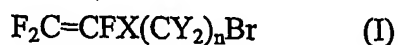
Deux publications et cinq brevets décrivent la terpolymérisation d'oléfines fluorées avec des monomères bromés ou iodés et des PAVE (et principalement du perfluorométhyl vinyl éther ou du 2-bromoperfluoroéthyl perfluorovinyl éther). Le brevet international
5 WO 9220743 (1992) propose la synthèse de terpolymères VDF / HFP / $F_2C=CFO(CF_2)_nCF_3$ (où $n = 0$ à 5 inclus) obtenus en présence d'agent de transfert 1,4-diiodoperfluorobutane puis sont réticulés avec des peroxydes. De plus, le brevet canadien 2,068,754 (1992) traite de pentapolymères HFP / VDF / TFE / PMVE / éthylène dont les T_g
10 varient de -9 à -18 °C et jusqu'à -28 °C quand le monomère $F_2C=CFOCF_2F_4Br$ participe aussi à cette polymérisation. De même, des élastomères réticulables à base d'HFP, de VDF, de TFE et du monomère bromé précité, ont été décrits dans le brevet européen 410,351 (1991), dans le brevet canadien 2,182,328 (1997) ou dans les
15 articles d'Apotheker et coll., Rubber Chem. Technology, 55 (1982) 1004 et d'Arcella et coll., Kautsch. Gummi Kunstst., 44 (1991) 833. Par ailleurs, le brevet européen 0,079,555 fait état de terpolymères VDF / éthers trifluorovinylés / 2-bromo-perfluoro(éthyl vinyl éther).

20 RÉSUMÉ DE L'INVENTION

La présente invention décrit la préparation de nouveaux monomères bromofluorés, puis la copolymérisation de monomères trifluorovinylés à extrémité bromée avec des monomères fluorés.
25 Ce procédé conduit à la synthèse de nouveaux copolymères puis de nouveaux élastomères bromofluorés sulfonés réticulables présentant de très basses températures de transition vitreuse (T_g), une bonne résistance aux acides, au pétrole et aux carburants et de bonnes propriétés de mise en œuvre.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

Un premier objet de la présente invention est constitué par la
5 famille de composés répondant à la formule I :



dans laquelle : X représente un atome d'oxygène ou aucun
10 atome ;

Y représente un atome d'hydrogène ou de
fluor ; et

15 n est un nombre entier naturel variant de 0 à
10 inclus.

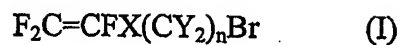
Selon un mode préférentiel de réalisation, la présente invention
est constituée par la sous-famille de composés répondant à la
20 formule II :



dans laquelle : n est un nombre entier naturel variant de 0 à
25 10 inclus.

Un deuxième objet de la présente invention est constitué par un
procédé de préparation d'un copolymère fluoré par copolymérisation
radicalaire, ledit procédé comprenant la réaction :

- d'un composé répondant à la formule I :



5

dans laquelle : X représente un atome d'oxygène ou aucun atome ;

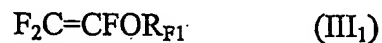
10

Y représente un atome d'hydrogène ou de fluor ; et

n est un nombre entier naturel variant de 0 à 10 inclus.

15

avec un composé répondant à la formule III₁:

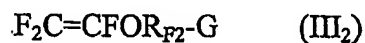


20

dans laquelle R_{F1} désigne : un groupement linéaire ou ramifié de formule C_nF_{2n+1} (n désignant un nombre entier naturel variant de 1 à 10); ou

avec un composé répondant à la formule III₂:

25



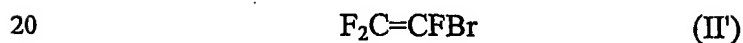
dans laquelle R_{F2} désigne : un groupement linéaire ou ramifié de formule C_nF_{2n} (n désignant un

nombre entier naturel variant de 1
à 10); et

dans laquelle G représente : un groupement fonctionnel SO_2F ,
5 CO_2R (R désignant le groupement
 $\text{C}_p\text{H}_{2p+1}$, dans lequel p étant un
nombre entier naturel variant de 0 à
5) ou un groupement fonctionnel
10 $\text{P}(\text{O})(\text{OR}')$ dans lequel R' désigne
indépendamment un atome
d'hydrogène ou un groupement alkyl
en $\text{C}_1\text{-C}_5$.

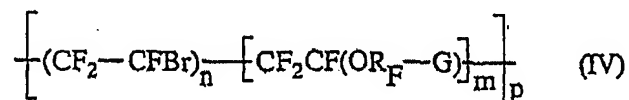
Un mode préférentiel de réalisation du procédé selon la présente
15 invention est constitué par un procédé de préparation d'un copolymère
fluoré, par réaction :

- d'un composé répondant à la formule II' :



- avec le composé de formule III₁ ou III₂ telle que définie
précédemment,

25 de façon à obtenir un copolymère statistique répondant à la
formule IV :



dans laquelle : R_F représente les groupes R_{F1} ou R_{F2} définis précédemment, le groupe G étant absent lorsque R_F représente R_{F1} ; et

5

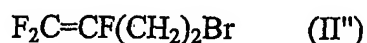
dans laquelle : n, m et p représentent indépendamment des nombres entiers naturels tels que le rapport n/m varie de 1 à 25 et tel que p varie de 10 à 300, préférentiellement le rapport n/m varie de 2 à 23 et p varie de 15 à 200, plus préférentiellement encore le rapport n/m varie de 6 à 19 et p varie de 20 à 100.

10

Un autre mode préférentiel de réalisation de l'invention est
15 constitué par un procédé de préparation du copolymère fluoré, par réaction :

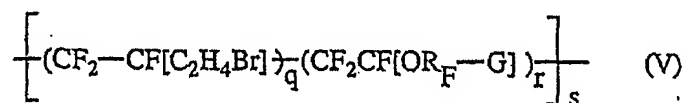
- d'un composé répondant à la formule II'' :

20



- avec un composé de structure III₁ ou III₂ telle que précédemment définie,

25 de façon à obtenir un copolymère statistique répondant à la formule V :



dans laquelle : R_F représente les groupes R_{F1} ou R_{F2} définis précédemment, le groupe G étant absent lorsque R_F représente R_{F1} ; et

5 dans laquelle : q, r et s représentent indépendamment des nombres entiers naturels tels que le rapport q/r varie de 1 à 20 et s varie de 10 à 300, préférentiellement le rapport q/r varie de 2 à 15 et s varie de 15 à 200, plus
10 préférentiellement encore le rapport q/r varie de 2 à 10 et s varie de 20 à 100.

Une autre objet de la présente invention est constitué par un procédé de copolymérisation, comprenant la réaction :

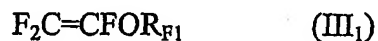
15

- d'un composé répondant à la formule II' :



20

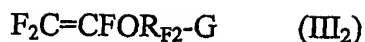
avec un composé répondant à la formule III₁:



25

dans laquelle R_{F1} désigne : un groupement linéaire ou ramifié de formule C_nF_{2n+1} (n désignant un nombre entier naturel variant de 1 à 10); ou

avec un composé répondant à la formule III₂ :

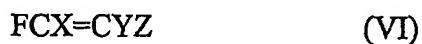


5 dans laquelle R_{F_2} désigne : un groupement linéaire ou ramifié de formule C_nF_{2n} (n désignant un nombre entier naturel variant de 1 à 10); et

10 dans laquelle G représente un groupement fonctionnel SO_2F , CO_2R avec R désignant le groupement $\text{C}_p\text{H}_{2p+1}$, dans lequel p représente un nombre entier naturel variant de 0 à 5) ou désignant un groupement fonctionnel $\text{P}(\text{O})(\text{OR}')$ dans lequel R' désigne indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement alkyl en $\text{C}_1\text{-C}_5$; et

20 avec :

- un composé répondant à la formule VI :

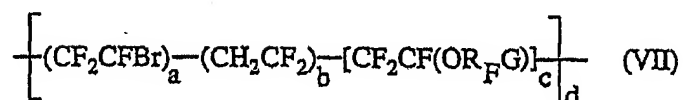


25

dans laquelle X , Y et Z : représentent indépendamment des atomes d'hydrogène, de fluor, de chlore ou des groupements de formule $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ (n valant 1, 2 ou 3)

mais X, Y et Z ne peuvent
simultanément représenter un atome
de fluor,

5 de façon à obtenir un copolymère statistique répondant à la
formule VII :

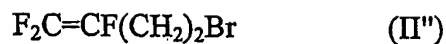


10 dans laquelle : R_F représente les groupes R_{F1} ou R_{F2} définis
précédemment, le groupe G étant absent
lorsque R_F représente R_{F1} ; et

15 dans laquelle : a, b, c et d représentent indépendamment des
nombres entiers naturels tels que le rapport
b/a varie de 0, 1 à 15, tel que le rapport b/c
varie de 1 à 20 et tel que d varie de 10 à 200.
Selon un mode préférentiel, le rapport b/a
varie de 1 à 10, le rapport b/c varie de 1 à 15
20 et d varie de 15 à 150. Selon un mode encore
plus avantageux de réalisation, le rapport b/a
varie de 2 à 6, le rapport b/c varie de 2 à 9 et
d varie de 25 à 100.

25 Un mode préférentiel de réalisation du procédé de
copolymérisation comprend la réaction :

- d'un composé répondant à la formule II" :



avec un composé répondant à la formule III₁:

5

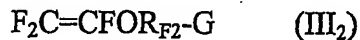


dans laquelle R_{F1} désigne : un groupement linéaire ou
ramifié de formule C_nF_{2n+1} (n
désignant un nombre entier
naturel variant de 1 à 10); ou

10

avec un composé répondant à la formule III₂:

15



dans laquelle R_{F2} désigne : un groupement linéaire ou ramifié
de formule C_nF_{2n} (n désignant un
nombre entier naturel variant de 1
à 10); et

20

dans laquelle G représente : un groupement fonctionnel
SO₂F, CO₂R avec R désignant le
groupement C_pH_{2p+1}, dans
lequel p représente un nombre
entier naturel variant de 0 à 5 ou
désignant un groupement
fonctionnel P(O)(OR') dans
lequel R' désigne

25

indépendamment un atome
d'hydrogène ou un groupement
alkyl en C₁-C₅; et

avec :

5

- un composé répondant à la formule VI :

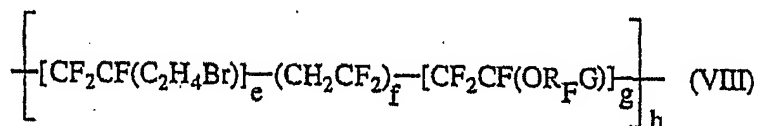


10

dans laquelle : X, Y et Z représentent indépendamment des
atomes d'hydrogène, de fluor, de chlore ou
des groupements de formule C_nF_{2n+1} (n
valant 1, 2 ou 3) mais X, Y et Z ne peuvent
simultanément représenter un atome de
15 fluor,

15

de façon à obtenir un copolymère statistique répondant à la
formule VIII :



20

dans laquelle : R_F représente les groupes R_{F1} ou R_{F2} définis
précédemment, le groupe G étant absent
lorsque R_F représente R_{F1}; et

25

dans laquelle : e, f, g et h représentent indépendamment des
nombres entiers naturels tels que le rapport
f/e varie de 1 à 10, tels que le rapport f/g

varie de 1 à 10 et tels que h varie de 10 à 250, avantageusement le rapport f/e varie de 1 à 5, le rapport f/g varie de 2 à 8 et h varie de 15 à 200, selon un mode encore plus préférentiel le rapport f/e varie de 1 à 3, le rapport f/g varie de 3 à 7 et h varie de 20 à 150.

Ce procédé de copolymérisation est de préférence effectué en cuvette (type « batch ») et la réaction est réalisée en émulsion, en micro-émulsion, en suspension ou en solution.

Selon un autre mode préférentiel de réalisation de l'invention, la réaction est amorcée en présence d'au moins un amorceur radicalaire organique choisi de préférence dans le groupe constitué par les peroxydes, les peresters, les percarbonates, les peroxyphthalates d'alkyle et les composés diazoïques.

Selon un autre mode plus préférentiel de réalisation du procédé de copolymérisation selon l'invention, la réaction est effectuée en présence :

- d'au moins un peroxyde choisi préférentiellement dans le groupe constitué par le peroxyde de t-butyl, l'hydroperoxyde de t-butyl et le peroxyphthalate de t-butyl et le peroxyphthalate de t-amyle ; et/ou
- d'au moins un perester qui est de préférence le peroxyde de benzoyle; et/ou

- d'au moins un percarbonate qui est de préférence le t-butyl cyclohexyl peroxydicarbonate.

5 Selon un mode particulièrement avantageux de réalisation de la présente invention pour la réalisation de la réaction de copolymérisation, la concentration en peroxyde et/ou en perester et/ou en percarbonate dans le milieu réactionnel est telle que le rapport molaire initial entre l'amorceur et les monomères ($[\text{amorceur}]_0 /$
10 $[\text{monomères}]_0$) se situe entre 0,1 et 2 %, et de préférence entre 0,5 et 1 %, l'amorceur étant le composé de formule tBuO-OtBu ou tBuO-OC(O)tBu et les monomères étant les composés de formule I, II, III₁, III₂, II', II'' et VI.

15 L'expression $[\text{amorceur}]_0$ exprime la concentration molaire initiale en amorceur et l'expression $[\text{monomères}]_0$ exprime la concentration initiale totale en monomères.

La réaction de copolymérisation est réalisée de préférence :

20

- en présence de peroxyphthalate de t-butyle et à une température réactionnelle qui est comprise entre 70 et 80°C, de préférence à une température d'environ 75 °C ;
ou

25

- en présence de peroxyde de t-butyle et à une température réactionnelle comprise entre 135 et 145 °C, de préférence à une température d'environ 140 °C.

Le procédé de copolymérisation est préférentiellement réalisé en solution en présence d'au moins un solvant organique qui est avantageusement choisi dans le groupe constitué par le perfluoro-n-hexane, l'acétonitrile ou les mélanges de perfluoro-n-hexane et d'acétonitrile.

La teneur en solvant dans le milieu réactionnel est préférentiellement telle que le rapport massique initial entre le solvant et les monomères se situe entre 0,5 et 1,5, plus préférentiellement encore entre 0,6 et 1,2.

Selon un autre mode avantageux de mise en œuvre du procédé de copolymérisation selon l'invention, la réaction est réalisée avec un rapport molaire initial entre l'amorceur et les monomères ($[amorceur]_0 / [monomères]_0$) qui se situe entre 0,1 et 2 %, et de préférence entre 0,5 et 1 %. L'amorceur étant le composé de formule $tBuO-OtBu$ ou $tBuO-OC(O)tBu$ et les monomères étant les composés de formule I, II, III_1 , III_2 , II' , II'' et VI tels que précédemment définis. L'expression $[amorceur]_0$ exprime la concentration molaire initiale en amorceur et l'expression $[monomères]_0$ exprime la concentration initiale totale en monomères.

Selon un autre mode préférentiel de réalisation de l'invention le procédé de copolymérisation est mis en œuvre avec un réactif de formule III_1 ou III_2 qui est préférentiellement le perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène) fluorure de sulfonyle ($PFSO_2F$) et avec le composé de formule VI qui est préférentiellement le fluorure de vinylidène (VDF).

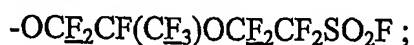
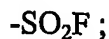
Un troisième objet de la présente invention est constitué par les polymères fluorés de préférence par les copolymères fluorés susceptibles d'être obtenus par la mise en œuvre d'un des procédés définis dans la partie précédente relative au deuxième objet de la présente invention.

Un quatrième objet de la présente invention est constitué par les copolymères fluorés bromofonctionnels susceptibles d'être obtenus par la mise en œuvre de l'un quelconque des procédés définis dans la partie précédente relative au deuxième objet de la présente invention.

Selon un mode avantageux de réalisation de l'invention, les copolymères fluorés bromofonctionnels contiennent de 7 à 24 % de bromotrifluoroéthylène (BrTFE) ; de 20 à 30 % de perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène) fluorure de sulfonyle (PFSO₂F) ; et de 56 à 73 % de fluorure de vinylidène (VDF).

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, les copolymères fluorés bromofonctionnels contiennent de 2 à 15 % de 1,1,2-trifluoro-4-bromobutène (BrEF) ; de 20 à 30 % de perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène) fluorure de sulfonyle (PFSO₂F) ; et de 65 à 78 % de fluorure de vinylidène (VDF).

Parmi les copolymères fluorés bromofonctionnels précédemment définis, ceux qui possèdent les fonctions chimiques ou groupements fluorés suivants :



- $\text{tBuO}-\text{CF}_2\text{CH}_2-$;
 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-$;
 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CH}_2-$;
 $\text{tBuO}-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-$;
5 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CFBr})_n-$;
 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_f\text{SO}_2\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_f\text{SO}_2\text{F})-$;
 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_f\text{SO}_2\text{F})-$;
 $-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$;
 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CH}_2-$;
10 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-$;
 $-\text{CF}_2\text{CFBrCH}_2\text{CF}_2$;
 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_f\text{SO}_2\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-$;
 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_f\text{SO}_2\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-$;
 $-(\text{CF}_2\text{CFBr})_n-$;
15 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_f\text{SO}_2\text{F})-\text{CF}_2\text{CH}_2-$; et
 $-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_2\text{F}_4\text{SO}_2\text{F}$;

associées respectivement avec les déplacements chimiques, exprimés en ppm, en RMN du ^{19}F , suivants :

20

- +45 ;
 -77 à -80 ;
 -83 ;
 -91 ;
 25 -95 ;
 -102 ;
 -103 à 105 ;
 -108 ;
 -110 ;

-112 ;
 -113 ;
 -116 ;
 -118 ;
 5 -122 ;
 -125 ;
 -126 ;
 -127 ; et
 -144 ,

10

présentent un intérêt particulier.

Parmi les copolymères fluorés bromofonctionnels précédemment
 définis ceux qui possèdent les fonctions chimiques ou groupements
 15 fluorés suivants :

-SO₂F ;
 -OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₂F ;
 tBuO-CE₂CH₂- ;
 20 -CH₂CF₂-CH₂CF₂-CH₂CF₂- ;
 -CF₂CF(R_F)-CH₂CF₂-CH₂CF₂- ;
 -CF₂CF(R_F)-CH₂CF₂-CH₂CF₂-CF₂CF(R_F)- ;
 -CH₂CF₂-CH₂CF₂-CF₂CH₂- ;
 -CF₂CF(OR_FSO₂F)-CH₂CF₂-CF₂CF(OR_FSO₂F)- ;
 25 -CH₂CF₂-CH₂CF₂-CF₂CF(R_F)- ;
 -OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₂F ;
 -CH₂CF₂-CH₂CF₂-CF₂CH₂- ;
 -CH₂CF₂-CF₂CH₂-CH₂CF₂- ;
 -CH₂CF₂-CF₂CF(C₂H₄Br)-CH₂CF₂- ;

- $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_\text{F}-\text{SO}_2\text{F})-\text{CF}_2\text{CF}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$;
 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-$;
 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-$;
 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-\text{CF}_2\text{CH}_2-$;
5 $-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_2\text{F}_4\text{SO}_2\text{F}$;
 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})-\text{CH}_2\text{CF}_2-$;
 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})-\text{CF}_2-$;

associées respectivement avec les déplacements chimiques, exprimés
 10 en ppm, en RMN du ^{19}F , suivants :

- +45 ;
 -77 à -80 ;
 -83 ;
 15 -91 ;
 -92 ;
 -93 ;
 -95 ;
 -108 ;
 20 -110 ;
 -112 ;
 -113 ;
 -116 ;
 -119 ;
 25 -120 ;
 -122 ;
 -125 ;
 -127 ;
 -144 ;

-161 à -165 ; et

-178 à -182 ,

présentent également un intérêt particulier.

5

Un cinquième objet de la présente demande est constitué par un procédé de préparation d'un élastomère fluoré bromosulfoné, caractérisé en ce que l'un quelconque des polymères obtenus selon un des procédés de l'invention est soumis à une étape de réticulation
10 réalisée de préférence en présence d'au moins un peroxyde (préférentiellement à une concentration comprise entre 1 et 5 %) et/ou en présence d'au moins un triallyl isocyanurate (préférentiellement à une concentration comprise entre 5 et 20 %) suivie d'une étape de post-réticulation à chaud, soit à 200 - 220 °C.

15

Un sixième objet de la présente demande est constitué par les élastomères fluorés bromosulfonés susceptibles d'être obtenus par les procédés qui constituent le cinquième objet de la présente invention.

20

Une famille préférentielle des composés élastomères selon l'invention est constituée par les élastomères fluorés bromosulfonés, présentant de très basses températures de transition vitreuse (T_g), ces températures de transition vitreuse qui sont mesurées selon la norme ASTM E-1356-98 sont comprises de préférence entre -45 et -18 °C,
25 plus préférentiellement encore comprises entre -35 et -21 °C.

Les élastomères fluorés bromosulfonés sont, de plus, caractérisés en ce qu'ils présentent :

- une viscosité inhérente mesurée selon la méthode ASTM D-2857-95 qui est préférentiellement comprise entre 0,8 et 1,8 mL/g ; et/ou
- 5 - une thermostabilité (ATG) de préférence jusqu'à 325 °C sous air, valeur de température à laquelle une perte de masse de 5 % est mesurée.

Un septième objet de la présente demande est constitué par
10 l'utilisation d'un ou de plusieurs des élastomères fluorés bromosulfonés réticulables selon l'invention, pour :

- 15 - la fabrication de membranes, d'électrolytes polymères, d'ionomères, de composantes de piles à combustible alimentées par exemple à l'hydrogène ou au méthanol ;
- 20 - l'obtention de joints d'étanchéité et de joints toriques, durites, tuyaux, corps de pompe, diaphragmes, têtes de pistons (trouvant des applications dans les industries aéronautique, pétrolière, automobile, minière, nucléaire); et
- pour la plasturgie (produits d'aide à la mise en œuvre).

Un huitième objet de la présente invention est constitué par un
25 procédé de réticulation des groupements sulfonyles d'un polymère sulfoné choisi dans la famille des élastomères fluorés bromosulfonés définis dans le cinquième et sixième objet de la présente invention. Au cours de la mise en œuvre de ce procédé, au moins une fraction des liaisons de réticulation porte une charge ionique. Le procédé comprend

également la mise en contact du dit polymère sulfoné avec un agent de réticulation permettant la réaction entre deux groupements sulfonyles provenant de chaînes polymères adjacentes, pour former lesdites liaisons de réticulation.

5

De façon générale, l'invention décrit la synthèse de copolymères élastomères fluorés originaux, à base de monomères fluorobromés commerciaux (tel que le bromotrifluoroéthylène, BrTFE) ou de synthèse (tel que le 1,1,2-trifluoro-4-bromobutène, BrEF) et contenant
10 un perfluoroalkyl vinyl éther fonctionnel et/ou un perfluoroalkoxyalkyl vinyl éther fonctionnel et éventuellement d'autres alcènes fluorés. L'originalité de cette invention provient notamment des caractéristiques suivantes :

15 1°) La préparation de monomères trifluorovinylés ω -bromés, réactifs en copolymérisation avec des alcènes fluorés commerciaux ou des monomères fluorés fonctionnels ;

20 2°) La synthèse d'élastomères fluorés à base de perfluoroalkyl vinyl éthers fonctionnels et/ou de perfluoroalkoxy vinyl éthers fonctionnels et éventuellement d'autres alcènes fluorés, est réalisée avec le VDF au lieu du tétrafluoroéthylène, ce dernier étant largement utilisé pour la fabrication d'élastomères fluorés ;

25

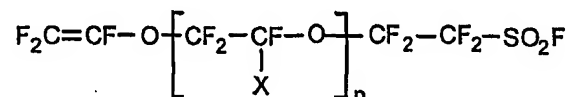
3°) La synthèse des élastomères fluorés dont il est question dans cette invention ne nécessite pas l'utilisation de monomères porteurs de groupements siloxanes, ces derniers contribuant

généralement à une diminution de la température de transition vitreuse (T_g) ;

- 4°) Les élastomères fluorés réticulables obtenus par la présente invention sont de composition minoritaire en monomères fluorobromés de structure $XYC=CZW(CT_2)_xBr$ (avec X, Y, Z pouvant être choisis parmi des atomes d'hydrogène, ou d'halogènes avec au moins un atome de fluor, W représentant un atome d'oxygène ou aucun atome ; T symbolisant un atome d'hydrogène ou de fluor et x étant un nombre entier naturel compris entre 0 et 10 inclus) et majoritaire en perfluoroalkyl vinyl éther (PAVE) fonctionnel ou perfluoroalkoxyalkyl vinyl éther (PAAVE) fonctionnel pour les copolymères ; et de composition minoritaire en monomères fluorobromés et majoritaire en VDF ou en perfluoroalkyl vinyl éther fonctionnel ou perfluoroalkoxyalkyl vinyl éther fonctionnel selon les rapports molaires initiaux de ces deux monomères fluorés pour les terpolymères ;
- 5°) Les élastomères fluorés synthétisés par ladite invention présentent de très basses températures de transition vitreuse (T_g), ces élastomères pouvant ainsi trouver des applications dans le domaine de la plasturgie (« aid processing » ou agents de mise en œuvre), ou d'autres industries de pointe (aérospatiale, électronique ou industries automobiles, pétrolière, de transport de fluides corrosifs, acides ou très froids tels que l'azote, l'oxygène et l'hydrogène liquides). De plus, des joints de haute résistance thermique peuvent être préparés à partir de ces élastomères ;

6°) Ces élastomères fluorés bromosulfonés sont facilement réticulables avec des peroxydes. Cette réticulation améliore de façon significative les propriétés de résistance à l'oxydation et aux solvants, aux hydrocarbures, aux carburants, aux acides et aux milieux agressifs.

Par ailleurs, il est bien connu que les polymères perfluorés ne peuvent habituellement pas être réticulés par des techniques traditionnellement utilisées pour les polymères non fluorés du fait de l'élimination facile de l'ion fluorure et de l'encombrement stérique des chaînes perfluorées. Cependant, la technique générale décrite dans la demande PCT WO99/38897 dont le contenu est incorporé par référence permet de créer des réticulations, i.e., des liens, entre les groupements sulfonyles attachés aux chaînes polymères adjacentes, incluant ceux ayant un squelette perfluoré, par exemple, ceux dérivés du monomère suivant et ses copolymères :



20

dans lesquels X est F, Cl ou CF₃ ;
n est 0 à 10 inclusivement.

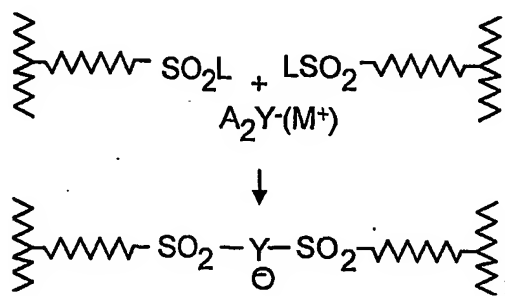
Avantageusement, la réticulation peut être réalisée alors que le polymère est sous forme de précurseur polymère non ionique, mais après avoir été moulé ou pressé sous la forme désirée. Il en résulte donc un matériau beaucoup plus résistant mécaniquement. La présente invention concerne également le moulage ou le pressage du polymère

25

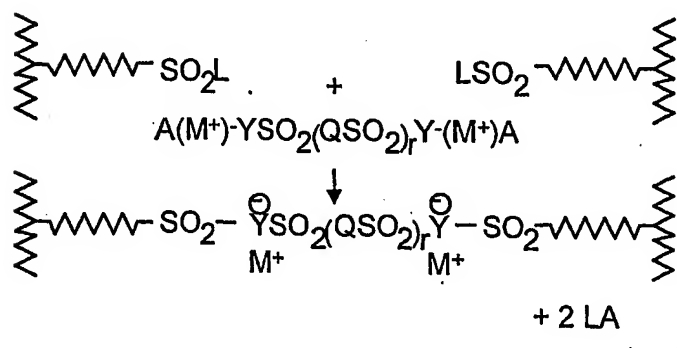
réticulé sous forme de membranes ou de fibres creuses (ci-après "membranes") pour utilisation dans une pile à combustible, électrolyseur dans l'eau, un procédé chlore-soude, l'électrosynthèse, le traitement d'eau et la production d'ozone. L'utilisation des polymères réticulés comme catalyseurs de certaines réactions chimiques, grâce à la forte dissociation des groupements ioniques introduits par la technique de réticulation et l'insolubilité de la chaîne polymère, fait aussi partie de l'invention.

10 La création de réticulations stables est réalisée par l'entremise d'une réaction entre deux groupements $\text{--SO}_2\text{L}$ provenant de chaînes polymères adjacentes. La réaction est initiée par un agent de réticulation, et permet la formation de dérivés selon les formules suivantes :

15



ou



20 dans lesquelles : r est 0 ou 1 ;

M comprend un cation inorganique ou organique ;

5 Y comprend N ou CR dans lequel R comprend H, CN, F, SO_2R^3 , C_{1-20} alkyle substitué ou non substitué ; C_{1-20} aryle substitué ou non substitué ; C_{1-20} alkylène substitué ou non substitué, dans lesquels le substituant
10 comprend un ou plusieurs atomes d'halogène, et dans lesquels la chaîne comprend un ou plusieurs substituants F, SO_2R , aza, oxa, thia ou dioxathia ;

15 R^3 comprend F, C_{1-20} alkyle substitué ou non substitué ; C_{1-20} aryle substitué ou non substitué ; C_{1-20} alkylène substitué ou non substitué, dans lesquels le substituant comprend un ou plusieurs atomes d'halogène ;

20 Q comprend un radical divalent C_{1-20} alkyl, C_{1-20} oxaalkyle, C_{1-20} azaalkyle, C_{1-20} thiaalkyle, C_{1-20} aryle ou C_{1-20} alkylaryle, chacun pouvant être optionnellement substitué
25 par un ou plusieurs atomes d'halogène, et dans lesquels la chaîne comprend un ou plusieurs substituants oxa, aza ou thia ;

A comprend M , $Si(R')_3$, $Ge(R')_3$ ou $Sn(R')_3$ dans lesquels R' est C_{1-18} alkyle ;

5 L comprend un groupement labile tel qu'un atome d'halogène (F, Cl, Br), un hétérocycle électrophile N-imidazolyl, N-triazolyl, R^2SO_3 dans lequel R^2 est un radical organique optionnellement halogéné ; et

10 R^2 comprend le proton ; les radicaux alkyles, alkényles, oxaalkyles, oxaalkényles, azaalkyles, azaalkényles, thiaalkyles, thiaalkényles, dialkylazo, silaalkyles optionnellement hydrolysables, silaalkényles
15 optionnellement hydrolysables, lesdits radicaux pouvant être linéaires, ramifiés ou cycliques et comprenant de 1 à 18 atomes de carbone ; les radicaux cycliques ou hétérocycliques aliphatiques de 4 à 26 atomes
20 de carbone comprenant optionnellement au moins une chaîne latérale comprenant un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène ou le soufre ; les aryles, arylalkyles, alkylaryles et alkénylaryles de 5 à 26 atomes
25 de carbone incluant optionnellement un ou plusieurs hétéroatomes dans le noyau aromatique ou dans un substituant.

La réaction de réticulation peut impliquer la totalité des groupements sulfonyles, ou seulement une fraction de ceux-ci. Les réactifs de réticulation peuvent être ajoutés ou utilisés selon différentes techniques bien connues de la personne du métier. Avantageusement, le polymère est moulé sous la forme désirée avant la réticulation, par exemple sous forme de membranes ou de fibres creuses, et le matériau est immergé ou recouvert d'une solution de l'agent de réticulation dans un ou plusieurs solvants favorisant la réaction de couplage.

Si seulement une fraction des liens faisant le pont entre les chaînes polymères sont requis, les groupements $\text{-SO}_2\text{L}$ restants peuvent être hydrolysés de façon conventionnelle sous forme de sulfonate par hydrolyse alcaline.

Le polymère réticulé obtenu selon le procédé de la présente invention peut être facilement séparé des produits secondaires de la réaction, qui sont par exemple volatiles, comme le $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ ou $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. Alternativement, le polymère réticulé peut être lavé à l'aide d'un solvant approprié comme l'eau ou un solvant organique dans lequel il est insoluble. En outre, des techniques classiques bien connues de la personne du métier, comme par exemple l'échange d'ions ou l'électrophorèse, peuvent être utilisées pour changer le cation M^+ obtenu dans la réaction de réticulation et/ou venant du l'agent ionogène non réticulant par le cation désiré pour l'application finale.

25

**AVANTAGE DE L'INVENTION PAR RAPPORT A L'ART
ANTERIEUR**

Les avantages reliés à la présente invention sont principalement les suivants :

- 1- Utilisation d'oléfines bromées commerciales et/ou
5 préparation de monomères fluorobromés originaux par
voie synthétique simple ;
- 2- Des monomères fluorobromés réactifs en
copolymérisation sont utilisés ;
10
- 3- Le procédé de synthèse est réalisé en mode de
fonctionnement en cuvée (type « batch ») ;
- 4- Le procédé dont il est question dans cette invention
15 s'effectue en solution et utilise des solvants organiques
classiques, facilement disponibles dans le commerce ;
- 5- Le procédé de ladite invention consiste en une
polymérisation radicalaire en présence d'amorceurs
20 classiques, facilement disponibles commercialement ;
- 6- Le tétrafluoroéthylène (TFE) n'est pas utilisé dans cette
invention ;
- 25 7- L'oléfine perfluorée qui entre dans la composition des
élastomères fluorés préparés par ladite invention est le
fluorure de vinylidène (VDF) ; celle-ci est nettement
moins coûteuse et beaucoup moins dangereuse que le TFE
et confère aux élastomères obtenus une bonne résistance à

l'oxydation, aux agents chimiques, aux solvants polaires et au pétrole et une diminution de la température de transition vitreuse ;

- 5 8- Les élastomères fluorés dont il est question dans ladite invention peuvent être préparés à partir du monomère PFSO_2F dont la copolymérisation avec le BrTFE (ou le BrEF) et le VDF n'ont jamais fait l'objet de travaux décrits dans la littérature. De plus, ce monomère sulfoné par le
- 10 biais de sa fonction fluorure de sulfonyle, permet de créer des sites de réticulation dans ces élastomères ;
- 9- Les élastomères fluorés obtenus par ce procédé présentent de très faibles températures de transition vitreuse, variant
- 15 de -35 à -21 °C.
- 10- Ces copolymères fluorés bromosulfonés peuvent être facilement réticulés au moyen de peroxydes, conduisant ainsi à des matériaux stables, inertes et insolubles dans
- 20 tous solvants, hydrocarbures ou acides forts.

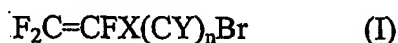
La présente invention concerne également la synthèse de monomères trifluorovinyls ω -bromés réactifs et l'obtention d'élastomères bromofluorés à base de VDF et de PAVE puis l'étude de

25 leur réticulation, ainsi que leur domaine d'applications. La réticulation de ces copolymères fluorobromés est réalisée en présence de peroxyde et de triallylisocyanurate dont le mécanisme général est présenté dans l'article Rubber Chem. Technol. 55 (1982) 1004 ou la revue Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 105-187. Cependant, à notre connaissance,

aucune étude concernant la copolymérisation du PFSO_2F avec des alcènes bromés et d'autres oléfines fluorées n'a été décrite dans la littérature.

5 **Synthèse de monomères trifluorovinylés ω -bromés**

Le premier objectif de cette invention consiste en la mise à disposition de nouveaux monomères trifluorovinylés, réactifs en copolymérisation avec des oléfines fluorées et présentant une extrémité
10 bromée. Cet objectif est atteint par les composés répondant à la formule I :



15 dans laquelle : X représente un atome d'oxygène ou aucun atome ;

Y représente un atome d'hydrogène ou de fluor ;

20

n est un nombre entier naturel compris entre 0 et 10 inclus.

Plus particulièrement, la présente invention propose des
25 composés répondant à la formule II :



dans laquelle : n est tel que défini ci-dessus.

Préparation des élastomères fluorés bromosulfonés

Dans le cadre de la présente invention, tous les types de
5 procédés généralement utilisés, tels que la polymérisation en micro-
émulsion, en masse, en suspension et en solution peuvent être utilisés.

La polymérisation en solution est cependant utilisée de manière
préférentielle.

10

Les divers alcènes fluorés employés présentent au plus quatre
atomes de carbone et ont la structure $R_1R_2C=CR_3R_4$ où les
groupements R_i , i étant un nombre entier de 1 à 4 inclus, sont tels
qu'au moins un des R_i soit fluoré ou perfluoré. Ceci englobe donc : le
15 fluorure de vinyle (VF), le fluorure de vinylidène (VDF), le
trifluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), le 1-
hydropentafluoropropylène, l'hexafluoroisobutylène, le 3,3,3-
trifluoropropène et de façon générale tous les composés vinyliques
fluorés ou perfluorés. Par ailleurs, des éthers perfluorovinyliques
20 jouent aussi le rôle de comonomères. Parmi eux, on peut citer les
perfluoroalkyl vinyl éthers (PAVE) dont le groupement alkyle possède
de un à trois atomes de carbone, par exemple, le perfluorométhyl vinyl
éther (PMVE), le perfluoroéthyl vinyl éther (PEVE) et le
perfluoropropyl vinyl éther (PPVE). Ces monomères peuvent aussi
25 être des perfluoroalkoxy alkyl vinyl éthers (PAAVE), décrits dans le
brevet américain 3,291,843 et dans les revues Prog. Polym. Sci., M.
Yamabe et coll. vol. 12 (1986) 229 et B. Améduri et coll., vol. 26
(2001) 105, tels que le perfluoro(2-n-propoxy)-propyl vinyl éther, le
perfluoro-(2-méthoxy)-propyl vinyl éther; le perfluoro(3-méthoxy)-

propyl vinyl éther, le perfluoro-(2-methoxy)-éthyl vinyl éther, le perfluoro-(3,6,9-trioxa-5,8-diméthyl)-dodéca-1-ène, le perfluoro-(5-méthyl-3,6-dioxo)-1-nonène. De plus, des monomères perfluoroalkoxyalkyl vinyl éthers à extrémités carboxyliques ou à
5 extrémité fluorure de sulfonyle, tel que le perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène) fluorure de sulfonyle, peuvent aussi être utilisés pour la synthèse d'élastomères fluorés décrite dans cette invention. Des mélanges de PAVE et PAAVE peuvent être présents dans les copolymères.

10

Plus particulièrement, le perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène) fluorure de sulfonyle (PFSO₂F) a été utilisé comme comonomère.

Les monomères bromés employés dans cette invention sont des
15 oléfines dans lesquelles au moins un des atomes d'hydrogène a été remplacé par un atome de brome et de façon optionnelle, un ou plusieurs atomes d'hydrogène restant ont été remplacés par un atome d'un autre halogène, essentiellement le fluor. Certains de ces monomères sont commerciaux tels que le bromure de vinyle, le
20 bromotrifluoroéthylène (BrTFE), le 1-bromo-2,2-difluoroéthylène, le 4-bromo-3,3,4,4-tétrafluoro-1-butène, le 3-bromo-3,3-difluoropropène, le 1,1,2-trifluoro-3-bromo-1,3-butadiène ou le 2-bromoperfluoroéthyl perfluorovinyléther. D'autres oléfines fluorobromées telles que le 3-bromopentafluoro-1-propène, le 1,1,2-trifluoro-3-méthyl-4-
25 bromopentène, le 4-bromo-3,4-dichloro-3,4-difluoro-1-butène, le 6-bromo-5,5,6,6-tétrafluoro-1-hexène, le 4-bromo-3-trifluorométhyl-1-butène, le 1-bromo-1,1-difluoro-2-butène peuvent être préparées par des méthodes telles celles décrites par Tarrant et Gillman (J. Am. Chem. Soc. 76 (1954) 3466 et 5423), par Tarrant et Tandon (J. Org. Chem. 34

(1969) 864), par Fainberg et Miller (J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) 4170) ou par Hu et coll. (J. Fluorine Chem. 66 (1994) 171). Cependant, nous avons aussi synthétisé le 4-bromo-1,1,2-trifluoro-1-butène, qui, à notre connaissance, n'a pas fait l'objet de travaux.

5

Les solvants employés pour effectuer la polymérisation en solution sont les suivants :

- les esters de formule $R\text{-COO-R'}$ où R et R' sont des groupements hydrogénés ou alkyles pouvant contenir de 1 à 5 atomes de carbone, mais également des groupements hydroxy (OH) ou des groupements éthers OR'' où R'' est un alkyle contenant de 1 à 5 atomes de carbone. Plus particulièrement, $R = H$ ou CH_3 et $R' = CH_3, C_2H_5, i\text{-}C_3H_7, t\text{-}C_4H_9$;
- les solvants fluorés du type : $ClCF_2CFCl_2, C_6F_{14}, n\text{-}C_4F_{10}$, perfluoro-2-butyltétrahydrofurane (FC 75); et
- l'acétone, le 1,2-dichloroéthane, l'isopropanol, le tertibutanol, l'acétonitrile ou le butyronitrile.

15

20

Les solvants préférentiellement employés sont l'acétate de méthyle et l'acétonitrile en quantités variables.

25

La gamme de température de réaction peut être déterminée par la température de décomposition de l'amorceur et varie de 20 à 200 °C. Les températures préférentiellement employées se situent entre 55 et 80°C.

Dans le procédé selon l'invention, on peut amorcer la polymérisation à l'intervention des amorceurs usuels de la polymérisation radicalaire. Des exemples représentatifs de tels amorceurs sont les azoïques (tels que l'azobisisobutyronitrile, l'AIBN),
5 les peroxydicarbonates de dialkyle, le peroxyde d'acétylecyclohexanesulfonyle, le peroxyde d'aryle ou d'alkyle tels que le peroxyde de dibenzoyle, le peroxyde de dicumyle, le peroxyde de t-butyle, les perbenzoates de t-alkyle et les peroxy-pivalates de t-alkyle. On donne néanmoins la préférence aux peroxydes de dialkyle
10 (préférentiellement le peroxyde de t-butyle), aux peroxydicarbonates de dialkyle, tels que les peroxydicarbonates de diéthyle et de diisopropyle et aux peroxy-pivalates de t-alkyle tels que les peroxy-pivalates de t-butyle et de t-amyle et, plus particulièrement, aux peroxy-pivalates de t-alkyle.

15

Pour le procédé de polymérisation en émulsion, nous avons employé une large gamme de cosolvants, utilisés en diverses proportions dans le mélange avec l'eau. De même, divers tensioactifs ont été utilisés.

20

Un des procédés de polymérisation utilisé peut être aussi par micro-émulsion comme décrit dans le brevet européen E.P. 250,767 ou par dispersion, comme indiqué dans le brevet américain 4,789,717 ou les brevets européens 196,904 ; 280,312 et 360,292. Le contenu de ces
25 documents est incorporé par référence à la présente demande.

Les pressions de réaction varient entre 2 et 120 bars selon les conditions expérimentales.

Des agents de transfert de chaîne peuvent être généralement utilisés pour réguler et principalement diminuer les masses molaires des copolymères. Parmi ceux-là, on peut citer des télogènes contenant de 1 à 10 atomes de carbone et possédant des atomes de brome ou
5 d'iode terminaux tels que, par exemple, les composés de type $R_F X$ (où R_F est un groupement perfluoré de formule $C_n F_{2n+1}$, $n = 1$ à 10 inclus, X désignant un atome de brome ou d'iode) ou $XR_F'X$ (avec $R_F' = (CF_2)_n$ où $n = 1$ à 6 inclus) ou des alcools, des éthers, des esters. Une liste des divers agents de transfert utilisés en télomérisation de monomères
10 fluorés est indiquée dans la revue « Telomerization Reactions of Fluoroalkanes », B. Améduri et B. Boutevin dans l'ouvrage « Topics in Current Chemistry » (Ed. R.D. Chambers), vol. 192 (1997) p. 165, Springer Verlag 1997.

15 Toute la gamme de pourcentages relatifs des divers copolymères synthétisables à partir des monomères fluorés employés, conduisant à la formation des copolymères fluorés a été étudiée (tableaux 1 et 2).

Les produits ont été analysés en RMN du 1H et du ^{19}F dans
20 l'acétone ou le DMF deutériés. Cette méthode d'analyse a permis de connaître sans ambiguïté les pourcentages des comonomères introduits dans les produits. Par exemple, nous avons parfaitement établi à partir des micro-structures caractérisées dans la littérature (Polymer 28 (1987) 224 ; J. Fluorine Chem. 78 (1996) 145; et les demandes CA
25 2,293,846, CA 2,299,622, CA 2,293,845, CA 2,299,621), les relations entre les signaux caractéristiques des copolymères BrTFE / $PF SO_2 F$ (voir tableau 3) et des copolymères BrTFE (ou BrEF) / $PF SO_2 F$ / VDF (tableaux 3 et 4) en RMN du ^{19}F et la structure des produits. Cette analyse met en évidence des diades BrTFE / $PF SO_2 F$, VDF / $PF SO_2 F$

et BrTFE / VDF (ou BrEF / VDF) ainsi que les enchaînements tête-queue et tête-tête des blocs d'unités VDF (respectivement à -91 et -113, -116 ppm).

5 Les pourcentages molaires des différents monomères dans les copolymères VDF / PFSO₂F / BrTFE ont été déterminés à partir des équations 1, 2 et 3 indiquées ci-après (tableau 3).

Équation 1 $\% \text{ molaire de VDF} = \frac{A}{A+B+C}$

10

Équation 2 $\% \text{ molaire de BrTFE} = \frac{B}{A+B+C}$

Équation 3 $\% \text{ molaire de PFSO}_2\text{F} = \frac{C}{A+B+C}$

15 dans lesquelles :

$$A = I_{83} + I_{91} + I_{95} + I_{102} + I_{108} + I_{110} + I_{113} + I_{116} + I_{127}$$

$$B = 2(I_{118} + I_{126})$$

$$C = I_{122}$$

20

où I_i est la valeur de l'intégration du signal situé à -i ppm sur le spectre RMN du ¹⁹F.

25 Les pourcentages molaires des différents monomères dans les copolymères VDF / PFSO₂F / BrEF ont été déterminés à partir des équations 4, 5 et 6 indiquées ci-après (tableau 4).

Équation 4 % molaire de VDF = $\frac{D}{D + E + F}$

Équation 5 % molaire de BrEF = $\frac{E}{D + E + F}$

5 Équation 6 % molaire de PFSO₂F = $\frac{F}{D + E + F}$

dans lesquelles :

10 $D = I_{91} + I_{92} + I_{93} + I_{95} + I_{108} + I_{110} + I_{113} + I_{116} + I_{127}$
 $E = I_{119} + I_{120}$
 $F = I_{122}$

où I_i est la valeur de l'intégration du signal situé à -i ppm sur le spectre RMN du ¹⁹F.

15

Par analyse calorimétrique différentielle (DSC), nous remarquons que les copolymères BrTFE / PFSO₂F à forte teneur en BrTFE (supérieure à 85 %) sont cristallins, contrairement aux copolymères BrTFE (ou BrEF) / PFSO₂F / VDF qui présentent une
20 unique température de transition vitreuse (T_g) et une absence de température de fusion (tableaux 3 et 4). Ces valeurs basses de T_g témoignent d'un caractère élastomère accru, particulièrement original pour des polymères bromofluorés.

25

Parallèlement, les stabilités thermiques (ATG), réalisées sous air, de ces copolymères fluorés bromosulfonés sont très satisfaisantes.

Réticulation des élastomères fluorés bromosulfonés

Les élastomères de cette invention peuvent être réticulés en utilisant des systèmes à base de peroxydes et de triallyl isocyanurate quand de tels copolymères contiennent des atomes d'iode et/ou de brome en position terminale de la macromolécule. Des systèmes peroxydiques sont bien connus, tels que ceux décrits dans le brevet européen EP Appl. 136,596 ou dans les revues Kaut. Gummi Kunst. 44 (1991) 833, Rubber World 207 (1993) 18 ou Rubber Chem. Technol. 55 (1982) 1004. La vulcanisation de ces élastomères peut être aussi réalisée par des méthodes ioniques ou par radiation ou bombardement électronique telles que celles décrites dans les brevets américains 3,876,654 et 4,259,463 ou le brevet européen 335,705 ou dans la revue Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 105 ou celles précitées.

15

Les copolymères de telles compositions peuvent trouver des applications dans la préparation de joints toriques, de corps de pompe, de diaphragmes possèdent une très bonne résistance aux carburants, essence, t-butyl méthyl éther, aux alcools, huiles de moteur et acides forts (HCl, HNO₃ et H₂SO₄), combinées à de bonnes propriétés élastomères, en particulier une très bonne résistance aux basses températures. Ces copolymères présentent aussi l'avantage d'être réticulables en présence d'agents traditionnellement utilisés.

25 **EXEMPLES**

Les exemples suivants sont donnés afin de mieux illustrer la présente invention, mais ils ne peuvent en aucun cas constituer une limitation à la portée de ladite invention.

Exemple 1 :**Synthèse du 1,2-dibromo-2-chlorotrifluoroéthane**

5 Un tube de Carius (diamètre intérieur : 78 mm, épaisseur : 2,5 mm et longueur 220 mm) contenant un barreau magnétique, 175 g (1,1 moles) de brome et 1,1 g (0,006 mole) de benzophénone est refroidi dans un mélange azote liquide / acétone (-80 °C). Après y avoir fait trois cycles vide / azote, 131 g (1,12 moles) de
10 chlorotrifluoroéthylène (CTFE) y sont introduits. La réaction commence dès le début d'ajout de CTFE. Le tube est scellé puis progressivement réchauffé à -40 °C, l'exothermicité de la réaction étant contrôlée en refroidissant le tube dans le bain à -80 °C. Après décoloration du brut réactionnel, la solution est agitée à température
15 ambiante sous UV pendant 1 heure. La distillation conduit à 175 g de liquide incolore ($T_{\text{Eb}} = 90-92$ °C) avec un rendement de 91 %.

^{19}F RMN (CDCl_3) δ : -60,1 (système AB, $^2J_{\text{FF}} = 166,8$ Hz, $^3J_{\text{FF}} = 13,5$ Hz, $^3J_{\text{FF}} = 15,0$ Hz, BrCF_2 , 2F) ; -69,4 (partie X d'un système ABX, $^3J_{\text{FF}} = 13,1$ Hz, $^3J_{\text{FF}} = 14,7$ Hz, CFCl , 1F).
20

Exemple 2 :**Éthylénation du 1,2-dibromo-2-chlorotrifluoroéthane**

25 Dans le réacteur en Hastelloy de 1 litre équipé d'une agitation mécanique (pales creuses en Hastelloy, i.e. turbine à effet gazeux), d'un manomètre, de deux vannes (entrée de gaz et relargage), et d'un disque de rupture et situé dans un manteau thermorégulé, sont introduits 465,5 g (1,68 moles) de $\text{BrCF}_2\text{CFClBr}$, 6,5 g (0,016 mole) de bis(4-

tertibutylcyclohexyl)-carboxydicarbonate et 200 g de tertibutanol.
 Le réacteur est fermé, dégazé puis mis sous vide et refroidi à -80 °C
 dans un mélange acétone / azote liquide. On y introduit 66 g
 (2,35 moles) d'éthylène. Ensuite, le réacteur est laissé revenir à
 5 température ambiante, puis est progressivement chauffé jusqu'à 60 °C
 qui génère brutalement un exotherme atteignant 115 °C au bout de
 25 minutes et conduisant à un maximum de pression de 28 bars. Cette
 pression chute progressivement, ce qui correspond à la consommation
 d'éthylène. La réaction est ainsi laissée à 60 °C pendant 2 heures.
 10 Après refroidissement jusqu'à température ambiante, le réacteur est
 refroidi dans la glace puis progressivement dégazé. Le solvant est
 évaporé et le chromatogramme CPV du brut montre la conversion
 totale de 1,2-dibromo-1,1,2-trifluoro-2-chloroéthane. Le rendement
 global est de 85 %. Après distillation, on récupère d'abord le dérivé
 15 monoéthyléné, 1,4-dibromo-2-chloro-1,1,2-trifluorobutane,
 (BrCF₂CFCIC₂H₄Br), incolore (T_{Eb} = 59-62 °C / 20 mm Hg) puis le
 diéthyléné, 1,6-dibromo-2-chloro-1,1,2-trifluorohexane,
 (BrCF₂CFCIC₄H₈Br) incolore (T_{Eb} = 50-53 °C / 0,8 mm Hg).

20 Caractérisation RMN du monoéthyléné

¹H RMN (CDCl₃) : δ = 2,8 (q, CFCICH₂CH₂Br, 2H) ; 3,5 (t, ³J_{HH} =
 6,9 Hz, -CH₂Br, 2H).

19F RMN (CDCl₃) : δ = -61,5 (système AB, BrCF₂-, 2F) ; -118,5 (partie
 25 X d'un système ABX, CFCI-, 1F).

Caractérisation RMN du diéthyléné

¹H RMN (CDCl₃) : δ = 1,9 (m, CFCICH₂C₂H₄CH₂Br, 4H) ; 2,4 (q,
 CFCICH₂C₃H₆Br, 2H) ; 3,4 (t, CFCIC₃H₆CH₂Br, 2H).

Le spectre RMN du ^{19}F du dérivé diéthyléné est identique à celui du monoéthyléné.

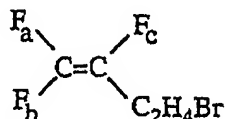
5 Exemple 3 :

Synthèse du 1,1,2-trifluoro-4-bromobutène ($\text{F}_2\text{C}=\text{CFC}_2\text{H}_4\text{Br}$)

Dans un bicol équipé d'un réfrigérant et contenant une solution agitée composée de 21,34 g (0,326 mole) de zinc, 6,62 g (0,048 mole) de ZnCl_2 et 130 g de DMSO, a été additionnée goutte à goutte, à 40 °C, une solution constituée de 90,3 g (0,297 mole) de 1,4-dibromo-2-chloro-1,1,2-trifluorobutane dans 40 g de DMSO. Après addition, le brut réactionnel agité est chauffé jusqu'à 90 °C et maintenu à cette température pendant 4 heures. Après refroidissement, le brut est traité par une solution acide (HCl 10 %) puis neutralisé par NaHCO_3 et lavé à l'eau. L'extraction au $\text{ClCF}_2\text{CFCl}_2$ (F-113) suivie d'un séchage sur MgSO_4 a conduit, après distillation du F-113 à 20,2 g de $\text{F}_2\text{C}=\text{CFC}_2\text{H}_4\text{Br}$ (1,1,2-trifluoro-4-bromobutène), ce qui correspond à un rendement de 36 %. $T_{\text{Eb}} = 92-95$ °C (liquide incolore).

^1H RMN (CDCl_3) : δ : système AA'BB' ; 2,82 (ddt, CH_2Br , 2H) ; 3,48 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$).

^{19}F RMN (CDCl_3) δ : -103,5 (ddt, $^2J_{\text{FaFb}} = 82,8$ Hz, $^3J_{\text{FaFc}} = 33,3$ Hz ; $^4J_{\text{FaH}} = 2,5$ Hz ; F_a) ; -123,0 (ddq, $^2J_{\text{FbFa}} = 82,8$ Hz, $^3J_{\text{FbFc}} = 114,3$ Hz, $^4J_{\text{FbH}} = 3,7$ Hz ; F_b) ; -177,6 (ddt, $^3J_{\text{FcFb}} = 114,2$ Hz, $^3J_{\text{FcFa}} = 33,1$ Hz, $^3J_{\text{FcH}} = 21,0$ Hz ; F_c).



Exemples 4 à 7 :**Copolymérisation radicalaire du BrTFE avec le PFSO₂F et****5 copolymérisation radicalaire VDF / BrTFE /****F₂C=CFOCF₂CF(CF₃)OC₂F₄SO₂F**

Dans un réacteur en Hastelloy de 160 ml, équipé de deux vannes, d'un disque de sécurité et d'un manomètre, sont introduits

10 25,0 g (0,056 mole) de F₂C=CFOCF₂CF(CF₃)OC₂F₄SO₂F, 0,61 g (0,003 mole) de peroxy-pivalate de tertiobutyle et 55,0 g d'acétonitrile (exemple 5, tableau 1). Le réacteur est fermé, mis sous vide et refroidi dans un mélange acétone / azote liquide. Une fois que la température atteint -80 °C, on introduit successivement 8,8 g (0,048 mole) de

15 bromotrifluoroéthylène puis 16,3 g (0,25 mole) de fluorure de vinylidène. On laisse le réacteur revenir à température ambiante, puis il est chauffé à 75 °C dans un bain d'huile pendant 15 heures. Après refroidissement à température ambiante puis dans la glace, le réacteur est dégazé. L'acétonitrile est partiellement évaporée, puis le

20 copolymère est précipité par addition lente en goutte à goutte dans 200 ml de pentane froid fortement agité. Le copolymère colle aux parois de l'erlenmeyer et après décantation, séparation et séchage sous vide à 80 °C jusqu'à poids constant, on obtient 31 g de produit très visqueux orangé. Le rendement est de 40 %. Les déplacements

25 chimiques des groupements fluorés des copolymères (tableau 3) ont été déterminés sans ambiguïté à partir de tous les polymères obtenus dont les détails expérimentaux et les résultats sont donnés dans le tableau 1.

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC), au moyen d'un appareil Perkin Elmer Pyris 1 étalonné à l'indium et à l'octadécane, à partir d'un échantillon d'environ 15 mg, a été réalisée par trois cycles de chauffe de -100 °C à +165 °C (à 40 puis 20 °C/min) /
5 refroidissement de +165 °C à -100 °C (à 320 °C/min). Les résultats sur les copolymères ont conduit à la mise en évidence d'une seule température de transition vitreuse (T_g) correspondant au point d'inflexion du saut enthalpique. Les deuxième et troisième cycles ont donné des valeurs de T_g reproductibles.

10

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées à l'aide d'un appareillage TGA 51-133, Texas Instruments, sous air, avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min.

15 **Exemples 8 à 10 :**

**Synthèse d'élastomères fluorés bromosulfonés par
copolymérisation radicalaire VDF / $F_2C=CFC_2H_4Br$ /
 $F_2C=CFOCF_2CF(CF_3)OC_2F_4SO_2F$**

20 Dans le cas de l'exemple 10 (tableau 2), nous avons utilisé un réacteur en Hastelloy de 160 ml (identique à celui utilisé ci-dessus) dans lequel sont introduits 5,4 g (0,028 mole) de $F_2C=CFC_2H_4Br$, 31,0 g (0,069 mole) de $F_2C=CFOCF_2CF(CF_3)OC_2F_4SO_2F$, 0,22 g (0,0015 mole) de peroxyde de tertiobutyle et 30,0 g d'acétonitrile. Le
25 réacteur est fermé, mis sous vide et refroidi dans un mélange acétone / azote liquide. Une fois que la température atteint -80 °C, on introduit 14,0 g (0,218 mole) de fluorure de vinylidène (VDF). On laisse le réacteur revenir à température ambiante, puis il est chauffé à 135 °C pendant 18 heures. Après refroidissement dans de la glace, le réacteur

est dégazé et 3,2 g de VDF n'ayant pas réagi ont été relargués (le taux de conversion du VDF est de 77 %). La caractérisation par RMN du ^{19}F du brut réactionnel montre que 82 % du monomère sulfoné a réagi (la présence du signal caractéristique centré à -138,5 ppm fait état de la présence du monomère sulfoné n'ayant pas totalement réagi). L'acétonitrile est partiellement évaporée puis comme, dans l'exemple précédent, le copolymère est précipité par addition goutte à goutte dans 200 ml de pentane froid fortement agité. Après décantation, séparation et séchage sous vide à 80 °C jusqu'à poids constant, on obtient 38 g de produit très visqueux orangé. Le rendement massique est de 75 %. Le spectre RMN du ^{19}F permet de connaître sans ambiguïté les pourcentages molaires des trois comonomères à partir des signaux caractéristiques des différents groupements fluorés contenus dans les motifs constitutifs de VDF (66,3 %) ; de PFSO_2F (28,9 %) et du monomère bromé BrEF (4,8 %) (tableau 4). L'analyse calorimétrique (DSC) a montré l'absence de pic attribué à une fusion mais la présence d'un saut enthalpique attribué à une unique température de transition vitreuse ($T_g = -35$ °C). L'analyse thermogravimétrique réalisée sous air à 10 °C/min a montré que ce copolymère perdait environ 5 % de sa masse à 275 °C. Les détails expérimentaux et les résultats des autres exemples sont résumés dans le tableau 2. L'analyse RMN du ^{19}F caractérisant des différents glissements chimiques des divers groupements fluorés sont cités dans le tableau 4.

Exemple 11 :

Réticulation des copolymères fluorés bromosulfonés, à base de BrTFE

2,00 g du copolymère décrit dans les exemples 4 à 7 sont dissous dans 20,0 g d'acétone (Normapure). On y ajoute 0,050 g (0,0004 mole) de 2,5-diméthyl-2,5-bis-(t-butylperoxy) d'hexane et 0,12 g (0,0004 mole) de triallyl isocyanurate (ou 2,4,6-triallyloxy-
5 1,3,5-triazine). Une fois la solution homogène, l'acétone est évaporée puis le résidu visqueux est étalé dans un moule, situé entre deux feuilles de PTFE, pressé (2 bars) à 175 °C pendant 20 min puis 200 °C pendant 2 heures. Le film obtenu est clair, homogène et insoluble dans tous solvants organiques et hydrocarbures et dans HCl et H₂SO₄
10 concentrés.

Exemple 12 :

Réticulation des copolymères fluorés bromosulfonés à base de 4-bromo-1,1,2-trifluorobutène

15

Selon le même procédé qu'à l'exemple 11, 2,00 g de copolymère décrit par les exemples 8 à 10 sont dissous dans 20,1 g d'acétone. 0,06 g (0,0004 mole) de 2,5-diméthyl-2,5-bis(tert-butylperoxy)hexane et 0,12 g de triallyl isocyanurate y sont mélangés. Une fois la solution
20 homogène, l'acétone est évaporée et le résidu versé dans un moule puis pressé à chaud (selon l'exemple 11) entre deux feuilles de PTFE. Le film obtenu est clair, homogène et insoluble dans tous solvants, hydrocarbures et acides forts.

Tableau 1

Conditions opératoires et résultats des copolymérisations radicalaires utilisant le BrTFE

Exemple ^a	Masse VDF	Masse PFSO ₂ F	Masse BrTFE	Masse solvant	C ₀	VDF initial	PFSO ₂ F initial	BrTFE initial	VDF copo.	PFSO ₂ F copo.	BrTFE copo.	Taux de conversion		Rdt. massique	T _g	T _{deg} 5 % air
	(g)	(g)	(g)	(g)	(%)	(% mol.)	(% mol.)	(% mol.)	(%)	(%)	(%)	PFSO ₂ F	gaz	(%)	(°C)	(°C)
4	0	3,2	6,8	9,2 C ₆ F ₁₄	0,7 P.P.	0	14,4	85,6	0	4,0	96,0	n.c.		n.c.	n.c.	n.c.
5	16,3	25,0	8,8	55,0 CH ₃ CN	1,0 P.P.	70,5	16,0	13,5	65,5	15,7	18,8	50	52	40,0	-20,5	310
6	16,5	25,0	5,0	55,1 CH ₃ CN	0,8 P.P.	75,5	16,5	8,0	66,6	22,0	11,4	57	75	65,0	-27,6	280
7	12,0	39,5	4,0	55,0 CH ₃ CN	0,8 P.P.	63,0	29,6	7,4	64,5	22,0	13,5	45	81	80,0	-23,1	320

^a Température de 75 °C, durée de 15 heures

P.P. = peroxyvalate de t-butyle

n.c. = non calculé

 $C_0 = [\text{amorceur}]_0 / ([\text{VDF}]_0 + [\text{PFSO}_2\text{F}]_0 + [\text{BrTFE}]_0)$

Tableau 2
Conditions opératoires et résultats des copolymérisations radicalaires utilisant le BrEF

Exemple ^a	Masse VDF	Masse PFSO ₂ F	Masse BrEF	Masse solvant	C ₀	VDF initial	PFSO ₂ F initial	BrEF initial	VDF copo.	PFSO ₂ F copo.	BrEF copo.	Taux de conversion		Rendement massique	T _g	T _{adg} 5 % air
	(g)	(g)	(g)	(g)	(%)	(% mol.)	(% mol.)	(% mol.)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(°C)	(°C)
8	20,0	33,0	2,3	30,0 CH ₃ CN	0,5 P.P.	78,5	18,4	3,0	78,0	20,0	2,0	64	20	33	-31	325
9	18,0	30,0	2,0	30,1 CH ₃ CN	0,5 tBu	78,5	18,7	2,8	74,5	23,4	2,1	78	73	65	-35	295
10	14,0	31,0	5,4	30,0 CH ₃ CN	0,6 tBu	69,0	22,0	8,8	66,3	28,9	4,8	82	77	75	-35	275

^a Température de 75 °C avec le peroxyphosphate de t-butyle et 135 °C avec le peroxyde de t-butyle, durée de 15 heures

P.P. = peroxyphosphate de t-butyle

tBu = peroxyde de t-butyle

C₀ = [amorceur]₀ / ([VDF]₀ + [PFSO₂F]₀ + [BrEF]₀)

Tableau 3
 Caractérisation RMN du ^{19}F des copolymères VDF / PFSO₂F / BrTFE

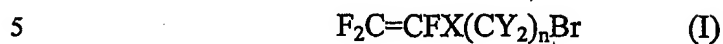
Structure	Déplacement chimique (ppm)
-SO ₂ F	+45
-OCF ₂ CF(CF ₃)OCF ₂ CF ₂ SO ₂ F	-77 à -80
tBuO-CF ₂ CH ₂ -	-83
-CH ₂ CF ₂ -CH ₂ CF ₂ -CH ₂ CF ₂ -	-91
-CH ₂ CF ₂ -CH ₂ CF ₂ -CF ₂ CH ₂	-95
tBuO-CH ₂ CF ₂ -CH ₂ CF ₂ -	-102
-CH ₂ CF ₂ -(CF ₂ CFBr) _n -	-103 à 105
-CF ₂ CF(OR _F SO ₂ F)-CH ₂ CF ₂ -CF ₂ CF(OR _F SO ₂ F)-	-108
-CH ₂ CF ₂ -CF ₂ CF(OR _F SO ₂ F)-	-110
-OCF ₂ CF(CF ₃)OCF ₂ CF ₂ SO ₂ F	-112
-CH ₂ CF ₂ -CH ₂ CF ₂ -CF ₂ CH ₂ -	-113
-CH ₂ CF ₂ -CF ₂ CH ₂ -CH ₂ CF ₂ -	-116
-CF ₂ CFBrCH ₂ CF ₂	-118
-CH ₂ CF ₂ -CF ₂ CF(OR _F SO ₂ F)-CH ₂ CF ₂	-122
-CH ₂ CF ₂ -CF ₂ CF(OR _F SO ₂ F)-CH ₂ CF ₂ -	-125
-(CF ₂ CFBr) _n -	-126
-CH ₂ CF ₂ -CF ₂ CF(OR _F SO ₂ F)-CF ₂ CH ₂ -	-127
-OCF ₂ CF(CF ₃)OC ₂ F ₄ SO ₂ F	-144

Tableau 4
Caractérisation RMN du ^{19}F des copolymères VDF / PFSO₂F / BrEF

Structure	Déplacement chimique (ppm)
-SO ₂ F	+45
-OCF ₂ CF(CF ₃)OCF ₂ CF ₂ SO ₂ F	-77 à -80
tBuO-CF ₂ CH ₂ -	-83
-CH ₂ CF ₂ -CH ₂ CF ₂ -CH ₂ CF ₂ -	-91
-CF ₂ CF(R _F)-CH ₂ CF ₂ -CH ₂ CF ₂ -	-92
-CF ₂ CF(R _F)-CH ₂ CF ₂ -CH ₂ CF ₂ -CF ₂ CF(R _F)-	-93
-CH ₂ CF ₂ -CH ₂ CF ₂ -CF ₂ CH ₂ -	-95
-CF ₂ CF(OR _F SO ₂ F)-CH ₂ CF ₂ -CF ₂ CF(OR _F SO ₂ F)-	-108
-CH ₂ CF ₂ -CH ₂ CF ₂ -CF ₂ CF(R _F)-	-110
-OCF ₂ CF(CF ₃)OCF ₂ CF ₂ SO ₂ F	-112
-CH ₂ CF ₂ -CH ₂ CF ₂ -CF ₂ CH ₂ -	-113
-CH ₂ CF ₂ -CF ₂ CH ₂ -CH ₂ CF ₂ -	-116
-CH ₂ CF ₂ -CF ₂ CF(C ₂ H ₄ Br)-CH ₂ CF ₂ -	-119
-CF ₂ CF(OR _F SO ₂ F)-CF ₂ CF(C ₂ H ₄ Br)-CH ₂ -CF ₂ -	-120
-CH ₂ CF ₂ -CF ₂ CF(OR _F SO ₂ F)-CH ₂ CF ₂ -	-122
-CH ₂ CF ₂ -CF ₂ CF(OR _F SO ₂ F)-CH ₂ CF ₂ -	-125
-CH ₂ CF ₂ -CF ₂ CF(OR _F SO ₂ F)-CF ₂ CH ₂ -	-127
-OCF ₂ CF(CF ₃)OC ₂ F ₄ SO ₂ F	-144
-CH ₂ CF ₂ -CF ₂ CF(C ₂ H ₄ Br)-CH ₂ CF ₂ -	-161 à -165
-CH ₂ CF ₂ -CF ₂ CF(C ₂ H ₄ Br)-CF ₂ -	-178 à -182

REVENDICATIONS

1. Composé répondant à la formule I :



dans laquelle : X représente un atome d'oxygène ou aucun atome ;

10 Y représente un atome d'hydrogène ou de fluor ; et

n est un nombre entier naturel variant de 0 à 10 inclus.

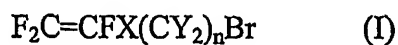
15

2. Composé selon la revendication 1 répondant à la formule II :



20 dans laquelle : n est un nombre entier naturel variant de 0 à 10 inclus.

3. Procédé de préparation d'un copolymère fluoré par copolymérisation radicalaire, ledit procédé comprenant la réaction
25 d'un composé répondant à la formule I :

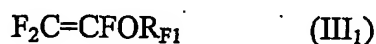


dans laquelle : X représente un atome d'oxygène ou aucun atome ;

5 Y représente un atome d'hydrogène ou de fluor ; et

n est un nombre entier naturel variant de 0 à 10 inclus.

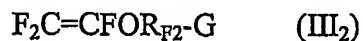
10 avec un composé répondant à la formule III₁:



15 dans laquelle R_{F1} désigne : un groupement linéaire ou ramifié de formule C_nF_{2n+1} (n désignant un nombre entier naturel variant de 1 à 10); ou

avec un composé répondant à la formule III₂ :

20



25 dans laquelle R_{F2} désigne : un groupement linéaire ou ramifié de formule C_nF_{2n} (n désignant un nombre entier naturel variant de 1 à 10); et

30 dans laquelle G représente : un groupement fonctionnel SO₂F, CO₂R (R désignant le groupement C_pH_{2p+1}, dans lequel p étant un

nombre entier naturel variant de 0
à 5) ou un groupement
fonctionnel $P(O)(OR')$ dans lequel
 R' désigne indépendamment un
atome d'hydrogène ou un
groupement alkyl en C_1-C_5 .

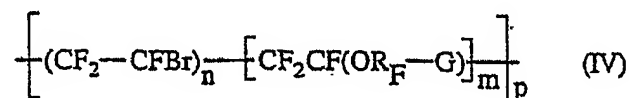
4. Procédé de préparation d'un copolymère fluoré selon la
revendication 3, par réaction :

- d'un composé répondant à la formule II' :



- avec le composé de formule III₁ ou III₂ tel que définie dans la
revendication 3,

de façon à obtenir un copolymère statistique répondant à la
formule IV :

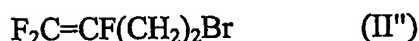


dans laquelle : R_F représente les groupes R_{F1} ou R_{F2} définis
dans la revendication 3, le groupe G étant
absent lorsque R_F représente R_{F1} ; et

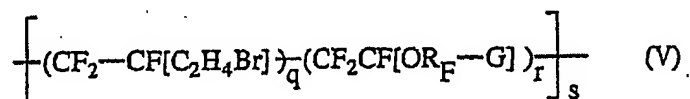
dans laquelle : n , m et p représentant indépendamment des
nombres entiers naturels tels que le rapport

n/m varie de 1 à 25 et tel que p varie de 10 à 300, préférentiellement le rapport n/m varie de 2 à 23 et p varie de 15 à 200, plus préférentiellement encore le rapport n/m varie de 6 à 19 et p varie de 20 à 100.

5. Procédé de préparation d'un copolymère fluoré selon la revendication 3, par réaction d'un composé répondant à la formule II'' :



avec un composé de structure III₁ ou III₂ telle que définie dans la revendication 3 de façon à obtenir un copolymère statistique répondant à la formule V :



dans laquelle : R_F représente les groupes R_{F1} ou R_{F2} définis dans la revendication 3, le groupe G étant absent lorsque R_F représente R_{F1}; et

dans laquelle : q, r et s représentant indépendamment des nombres entiers naturels tels que le rapport q/r varie de 1 à 20 et s varie de 10 à 300, préférentiellement le rapport q/r varie de 2 à 15 et s varie de 15 à 200, plus préférentiellement encore le rapport q/r varie de 2 à 10 et s varie de 20 à 100.

6. Procédé de copolymérisation, comprenant la réaction :

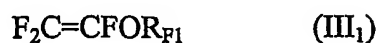
- d'un composé répondant à la formule II' :

5



avec un composé répondant à la formule III₁:

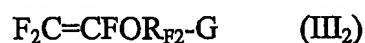
10



dans laquelle R_{F1} désigne : un groupement linéaire ou
ramifié de formule C_nF_{2n+1} (n
désignant un nombre entier
naturel variant de 1 à 10); et

15

avec un composé répondant à la formule III₂:



20

dans laquelle R_{F2} désigne : un groupement linéaire ou ramifié
de formule C_nF_{2n} (n désignant un
nombre entier naturel variant de 1
à 10); et

25

dans laquelle G désigne : un groupement fonctionnel
SO₂F, CO₂R avec R désignant le
groupement C_pH_{2p+1}, dans lequel p
représente un nombre entier

naturel variant de 0 à 5 ou désignant un groupement fonctionnel P(O)(OR') dans lequel R' désigne indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement alkyl en C₁-C₅ ; et

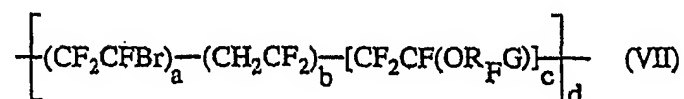
avec :

- un composé répondant à la formule VI :



dans laquelle : X, Y et Z représentent indépendamment des atomes d'hydrogène, de fluor, de chlore ou des groupements de formule C_nF_{2n+1} (n valant 1, 2 ou 3) mais X, Y et Z ne peuvent simultanément représenter un atome de fluor,

de façon à obtenir un copolymère statistique répondant à la formule VII :

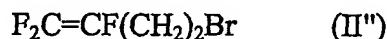


dans laquelle : R_F représente les groupes R_{F1} ou R_{F2} définis dans la revendication 3, le groupe G étant absent lorsque R_F représente R_{F1}; et

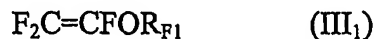
dans laquelle : a, b, c et d représentent indépendamment des nombres entiers naturels tels que le rapport b/a varie de 0,1 à 15, tel que le rapport b/c varie de 1 à 20 et tel que d varie de 10 à 200, préférentiellement le rapport b/a varie de 1 à 10, le rapport b/c varie de 1 à 15 et d varie de 15 à 150, et plus préférentiellement encore, le rapport b/a varie de 2 à 6, le rapport b/c varie de 2 à 9 et d varie de 25 à 100.

7. Procédé de copolymérisation comprenant la réaction :

- d'un composé répondant à la formule II'' :

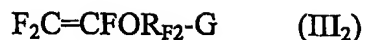


avec un composé répondant à la formule III₁:



dans laquelle R_{F1} désigne : un groupement linéaire ou ramifié de formule C_nF_{2n+1} (n désignant un nombre entier naturel variant de 1 à 10); ou

avec un composé répondant à la formule III₂ :



5 dans laquelle R_{F_2} désigne : un groupement linéaire ou ramifié de formule C_nF_{2n} (n désignant un nombre entier naturel variant de 1 à 10); et

10 dans laquelle G désigne : un groupement fonctionnel SO_2F , CO_2R avec R désignant le groupement $\text{C}_p\text{H}_{2p+1}$, dans lequel p représente un nombre entier naturel variant de 0 à 5 ou désignant un groupement
15 fonctionnel $\text{P}(\text{O})(\text{OR}')$ dans lequel R' désigne indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement alkyl en $\text{C}_1\text{-C}_5$;
20 et

avec un composé répondant à la formule VI :

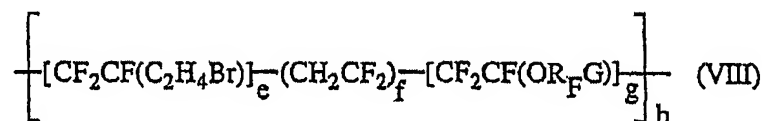


25

dans laquelle : X , Y et Z représentent indépendamment des atomes d'hydrogène, de fluor, de chlore ou des groupements de formule $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ (n valant 1, 2 ou 3) mais X , Y et Z ne peuvent

simultanément représenter un atome de fluor,

de façon à obtenir un copolymère statistique répondant à la
5 formule VIII :



10 dans laquelle : R_F représente les groupes R_{F1} ou R_{F2} définis dans la revendication 3, le groupe G étant absent lorsque R_F représente R_{F1} ; et

15 dans laquelle : e, f, g et h représentant indépendamment des nombres entiers naturels tels que le rapport f/e varie de 1 à 10, tels que le rapport f/g varie de 1 à 10 et tels que h varie de 10 à 250, préférentiellement le rapport f/e varie de 1 à 5, le rapport f/g varie de 2 à 8 et h varie de 15 à 200, plus
20 préférentiellement encore le rapport f/e varie de 1 à 3, le rapport f/g varie de 3 à 7 et h varie de 20 à 150.

8. Procédé de copolymérisation selon la revendication 6 ou 7,
25 caractérisé en ce que la réaction est réalisée en cuvette (« batch »).

9. Procédé de copolymérisation selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que la réaction est réalisée en émulsion, en micro-émulsion, en suspension ou en solution.

5 10. Procédé de copolymérisation selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisé en ce que la réaction est amorcée en présence d'au moins un amorceur radicalaire organique choisi de préférence dans le groupe constitué par les peroxydes, les peresters, les percarbonates, les peroxyphthalates d'alkyle et les
10 composés diazoïques.

11. Procédé de copolymérisation selon l'une quelconque des revendications 6 à 10, caractérisé en ce que la réaction est réalisée en présence :

15

- d'au moins un peroxyde choisi préférentiellement dans le groupe constitué par le peroxyde de t-butyl, l'hydroperoxyde de t-butyl, le peroxyphthalate de t-butyl et le peroxyphthalate de t-amyle; et/ou

20

- d'au moins un perester qui est de préférence le peroxyde de benzoyle; et/ou

25

- d'au moins un percarbonate qui est de préférence le t-butyl cyclohexyl peroxydicarbonate.

12. Procédé de copolymérisation selon la revendication 11, caractérisé en ce que la concentration en peroxyde et/ou en perester et/ou en percarbonate dans le milieu réactionnel est telle

que le rapport molaire initial entre l'amorceur et les monomères ($[\text{amorceur}]_0 / [\text{monomères}]_0$) se situe entre 0,1 et 2 %, et de préférence entre 0,5 et 1 %, l'amorceur étant le composé de formule tBuO-OtBu ou tBuO-OC(O)tBu et les monomères étant les composés de formule I, II, III₁, III₂, II', II" et VI, l'expression $[\text{amorceur}]_0$ exprime la concentration molaire initiale en amorceur et l'expression $[\text{monomères}]_0$ exprime la concentration initiale totale en monomères.

- 10 13. Procédé de copolymérisation selon l'une quelconque des revendications 6, 7, 8, 9, 11 et 12, caractérisé en ce que la réaction est réalisée :

15 - en présence de peroxyvalate de t-butyle et à une température réactionnelle comprise entre 70 et 80 °C, de préférence à une température d'environ 75 °C ; ou

20 - en présence de peroxyde de t-butyle et à une température réactionnelle comprise entre 135 et 145 °C, de préférence à une température d'environ 140 °C.

- 25 14. Procédé de copolymérisation selon l'une quelconque des revendications 6 à 9 et 11 à 13, caractérisé en ce que la réaction est réalisée en solution en présence d'au moins un solvant organique.

15. Procédé de copolymérisation selon la revendication 14, caractérisé en ce que le solvant organique est choisi dans le

groupe constitué par le perfluoro-n-hexane, l'acétonitrile ou les mélanges de perfluoro-n-hexane et d'acétonitrile.

16. Procédé de copolymérisation selon la revendication 14 ou 15,
5 caractérisé en ce que la teneur en solvant dans le milieu réactionnel est tel que le rapport massique initial entre le solvant et les monomères se situe entre 0,5 et 1,5, et préférentiellement entre 0,6 et 1,2.
- 10 17. Procédé de copolymérisation selon l'une quelconque des revendications 6, 7, 8, 9, 11, 12 et 15 caractérisé en ce que la réaction est réalisée avec un rapport molaire initial entre l'amorceur et les monomères ($[amorceur]_0 / [monomères]_0$) se situant entre 0,1 et 2 %, et de préférence entre 0,5 et 1 %;
15 l'amorceur étant le composé de formule tBuO-OtBu ou tBuO-OC(O)tBu et les monomères étant les composés de formule I, II, III₁, III₂, II', II'' et VI, l'expression $[amorceur]_0$ exprime la concentration molaire initiale en amorceur et l'expression $[monomères]_0$ exprime la concentration initiale totale en monomères.
20
18. Procédé de copolymérisation selon les revendications 6, 7, 8, 9, 11, 12, 15 et 16, caractérisé en ce que le réactif de formule III₂ est le perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène) fluorure de sulfonyle et
25 en ce que le composé de formule VI est le fluorure de vinylidène.
19. Polymère fluoré de préférence copolymère fluoré susceptible d'être obtenu selon l'une quelconque des revendications 3 à 5.

20. Copolymère fluoré bromofonctionnel susceptible d'être obtenu selon l'une quelconque des revendications 3 à 18.
21. Copolymère fluoré bromofonctionnel selon la revendication 20,
5 contenant :
- de 7 à 24 % de bromotrifluoroéthylène ;
 - de 20 à 30 % de perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène)
10 fluorure de sulfonyle ; et
 - de 56 à 73 % de fluorure de vinylidène.
22. Copolymère fluoré bromofonctionnel selon la revendication 20,
15 contenant de :
- 2 à 15 % de 1,1,2-trifluoro-4-bromobutène ;
 - de 20 à 30 % de perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène)
20 fluorure de sulfonyle ; et
 - de 65 à 78 % de fluorure de vinylidène.
23. Copolymère fluoré bromofonctionnel selon la revendication 20,
25 caractérisé en ce qu'ils possèdent les fonctions chimiques ou groupements fluorés suivants :
- SO₂F ;
 - OCE₂CF(CF₃)OCE₂CF₂SO₂F ;

- $t\text{BuO}-\text{CF}_2\text{CH}_2-$;
 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-$;
 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CH}_2-$;
 $t\text{BuO}-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-$;
5 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CFBr})_n-$;
 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_f\text{SO}_2\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_f\text{SO}_2\text{F})-$;
 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_f\text{SO}_2\text{F})-$;
 $-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$;
 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CH}_2-$;
10 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-$;
 $-\text{CF}_2\text{CFBrCH}_2\text{CF}_2-$;
 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_f\text{SO}_2\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-$;
 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_f\text{SO}_2\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-$;
 $-(\text{CF}_2\text{CFBr})_n-$;
15 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_f\text{SO}_2\text{F})-\text{CF}_2\text{CH}_2-$;
 $-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_2\text{F}_4\text{SO}_2\text{F}$;

associées respectivement avec les déplacements chimiques, exprimés en ppm, en RMN du ^{19}F , suivants :

- 20 $+45$;
 -77 à -80 ;
 -83 ;
 -91 ;
25 -95 ;
 -102 ;
 -103 à 105 ;
 -108 ;
 -110 ;

-112 ;
 -113 ;
 -116 ;
 -118 ;
 -122 ;
 -125 ;
 -126 ;
 -127 ; et
 -144.

10

24. Copolymère fluoré bromofonctionnel selon la revendication 20, caractérisé en ce qu'ils possèdent les fonctions chimiques ou groupements fluorés suivants :

15

-SO₂F ;
 -OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₂F ;
 tBuO-CF₂CH₂- ;

20

-CH₂CF₂-CH₂CF₂-CH₂CF₂- ;
 -CF₂CF(R_F)-CH₂CF₂-CH₂CF₂- ;
 -CF₂CF(R_F)-CH₂CF₂-CH₂CF₂-CF₂CF(R_F)- ;
 -CH₂CF₂-CH₂CF₂-CF₂CH₂- ;
 -CF₂CF(OR_FSO₂F)-CH₂CF₂-CF₂CF(OR_FSO₂F)- ;
 -CH₂CF₂-CH₂CF₂-CF₂CF(R_F)- ;
 -OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₂F ;

25

-CH₂CF₂-CH₂CF₂-CF₂CH₂- ;
 -CH₂CF₂-CF₂CH₂-CH₂CF₂- ;
 -CH₂CF₂-CF₂CF(C₂H₄Br)-CH₂CF₂- ;
 -CF₂CF(OR_F-SO₂F)-CF₂CF(C₂H₄Br)-CH₂-CF₂- ;
 -CH₂CF₂-CF₂CF(OR_FSO₂F)-CH₂CF₂- ;

- $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-$;
 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-\text{CF}_2\text{CH}_2-$;
 $-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_2\text{F}_4\text{SO}_2\text{F}$;
 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})-\text{CH}_2\text{CF}_2-$; et
 5 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})-\text{CF}_2-$;

associées respectivement avec les déplacements chimiques, exprimés en ppm, en RMN du ^{19}F , suivants :

- 10 +45 ;
 -77 à -80 ;
 -83 ;
 -91 ;
 -92 ;
 15 -93 ;
 -95 ;
 -108 ;
 -110 ;
 -112 ;
 20 -113 ;
 -116 ;
 -119 ;
 -120 ;
 -122 ;
 25 -125 ;
 -127 ;
 -144 ;
 -161 à -165 ; et
 -178 à -182.

25. Procédé de préparation d'un élastomère fluoré bromosulfoné, caractérisé en ce que le polymère obtenu dans l'une quelconque des revendications 3 à 18 est soumis à un étape de réticulation
5 réalisée de préférence en présence d'au moins un peroxyde (préférentiellement à une concentration comprise entre 1 et 5 %) et/ou en présence d'au moins un triallyl isocyanurate (préférentiellement à une concentration comprise entre 5 et 20 %) suivie d'une étape de post-réticulation à chaud, réalisée de
10 préférence à une température comprise entre 200 et 220 °C, bornes incluses.
26. Élastomère fluoré bromosulfoné susceptible d'être obtenu par le procédé de la revendication 25.
- 15 27. Élastomère fluoré bromosulfonés, selon la revendication 25 caractérisé en ce qu'il présente de très basses températures de transition vitreuse (T_g), ces températures de transition vitreuse qui sont mesurées selon la norme ASTM E-1356-98 sont comprises
20 de préférence entre -45 et -18 °C, plus préférentiellement encore comprises entre -35 et -21 °C.
28. Élastomère fluoré bromosulfoné selon la revendication 25 ou 26, caractérisé en ce qu'il présente une viscosité inhérente mesurée
25 selon la méthode ASTM D-2857-95 comprisé entre 0,8 et 1,8 mL/g.
29. Élastomère fluoré bromosulfoné selon l'une quelconque des revendications 25 à 28, caractérisé en ce qu'il présente une

thermostabilité ATG jusqu'à 325 °C sous air à 10 °C/min, valeur de température à laquelle une perte de masse de 5 % est mesurée.

30. Utilisation d'un ou de plusieurs élastomères fluorés
5 bromosulfonés réticulables selon l'une quelconque des revendications 23 à 28, pour :
- la fabrication de membranes, d'électrolytes polymères,
10 d'ionomères, de composantes de piles à combustible alimentées par exemple à l'hydrogène ou au méthanol ;
 - l'obtention de joints d'étanchéité et joints toriques, durites,
15 tuyaux, corps de pompe, diaphragmes, têtes de pistons (trouvant des applications dans les industries aéronautique, pétrolière, automobile, minière, nucléaire) ; et
 - pour la plasturgie (produits d'aide à la mise en œuvre).
31. Procédé de réticulation des groupements sulfonyles d'un
20 polymère sulfoné choisi dans la famille des élastomères fluorés bromosulfonés définis dans l'une quelconque des revendications 25 à 29, procédé au cours duquel au moins une fraction des liaisons de réticulation porte une charge ionique, ledit procédé
25 comprenant la mise en contact du dit polymère avec un agent de réticulation permettant la réaction entre deux groupements sulfonyles provenant de chaînes polymères adjacentes, pour former lesdites liaisons de réticulation.